

JUN 10 1930

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN IN WIEN  
MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE

---

# Monatshefte für Chemie

und

verwandte Teile anderer Wissenschaften

Schriftleitung: Der Sekretär der mathematisch-naturwissenschaftl. Klasse  
E. Schweidler unter Mitwirkung von E. Abel, J. M. Eder, F. Emich,  
R. Kremann, F. Pregl, A. Skrabal, E. Späth und R. Wegscheider

55. Band, 4./5. Heft

(Mit 4 Textfiguren)

(Ausgegeben im April 1930)



Leipzig 1930

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.

Kommissionsverleger der Akademie der Wissenschaften in Wien: Hölder-Pichler-Tempsky A. G.  
Wien und Leipzig

## INHALT

	Seite
<b>Skrabal A.</b> , Über den Ausbau der chemischen Mechanik . . . . .	225
<b>Groß Ph. und Schwarz K.</b> , Zur Kenntnis der Aussalzwirkung. (Mit 2 Textfiguren.) . . . . .	287
<b>Lock G.</b> , Zur Kenntnis der Cannizzaroschen Reaktion . . . . .	307
<b>Groß Ph. und Goldstern A.</b> , Optische Bestimmung der elektrolytischen Dissoziation in sehr verdünnter äthylalkoholischer Lösung. (Mit 2 Textfiguren.) . . . . .	316
<b>Groß Ph. und Iser M.</b> , Zur Kenntnis der Aussalzwirkung. (II. Mitteilung.) . . . . .	329
<b>Groß Ph. und Klinghoffer S.</b> , Über Löslichkeitsbeeinflussung von Kalziumjodat durch Alkalichloride . . . . .	338
<b>Späth E. und Gliban K.</b> , Über die Konstitution des Sappanins . . . . .	342
<b>Späth E. und Piki J.</b> , Über neue Basen der Angosturarinde: Chinolin, 2-Methyl-chinolin, 2- <i>n</i> -Amyl-chinolin und 1-Methyl-2-keto-1, 2-dihydrochinolin . . . . .	352
<b>Pollak J., Helmberg-Krauß M., Katscher E. und Lustig O.</b> , Über die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf zyklische Kohlenwasserstoffe . . . . .	358

---

Folgende Abhandlung ist eingelangt:

**Dadlen A. und Kohlrausch K. W. F.**, Studium zum Ramaneffekt. (VII. Das Raman-spektrum organischer Substanzen.)

---

Über die Aufnahme von Abhandlungen in die „Monatshefte für Chemie“ entscheidet die mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse der Akademie der Wissenschaften. Die Manuskripte, deren Vorlage gewünscht wird, können entweder an die Akademiekanzlei (Wien I. Universitätsplatz 2) oder an einen der auf der ersten Umschlagseite genannten Herren des Schriftleitungsausschusses gesendet werden.



# Über den Ausbau der chemischen Mechanik

Von

Anton Skrabal

wirkl. Mitglied der Akademie der Wissenschaften

Aus dem Chemischen Institut der Universität in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Februar 1930)

## Verzeichnis der gebrauchten Abkürzungen.

S. C. M. G. = Statisches Konzentrations-Massenwirkungsgesetz.

S. R. M. G. = Statisches Relations-Massenwirkungsgesetz.

S. A. M. G. = Statisches Aktivitäts-Massenwirkungsgesetz.

K. C. M. G. = Kinetisches Konzentrations-Massenwirkungsgesetz.

K. R. M. G. = Kinetisches Relations-Massenwirkungsgesetz.

K. A. M. G. = Kinetisches Aktivitäts-Massenwirkungsgesetz.

R. G. = Reaktionsgeschwindigkeit.

A. Z. = Arrheniusches Zwischenprodukt.

H. Z. = van 't Hoff'sches Zwischenprodukt.

§ 1. **Problemstellung.** Vor kurzem<sup>1</sup> habe ich die von J. N. Brönsted<sup>2</sup> gegebene Formel, wonach die R. G. den Aktivitäten der reagierenden Stoffe direkt und dem Aktivitätskoeffizienten des instabilen kritischen Komplexes verkehrt proportional ist, neu abgeleitet und interpretiert.

Die mündlichen und schriftlichen Auseinandersetzungen, die ich im Anschluß an meine Veröffentlichung mit Fachgenossen hatte, haben mir gezeigt, daß meine Darlegungen nicht ganz so verstanden wurden, wie ich sie meinte, und daß sie also an Klarheit vielleicht zu wünschen übriglassen.

Wenn ich im folgenden meinen Versuch erneuere, so geschieht dies nicht nur in Ansehung der Interpretierung der Brönsted'schen Geschwindigkeitsformel, deren Tragfähigkeit experimentell erwiesen erscheint, sondern vielmehr in Hinblick auf die allgemeine Frage: Wie sind die Gesetze der klassischen chemischen Mechanik, die für verdünnte Systeme und ein bestimmtes Solvens gelten, zu modifizieren, wenn sie auch auf konzentrierte Systeme und auf ein beliebiges Lösungsmittel anwendbar sein sollen?

Zur Beantwortung dieser Frage will ich — zuerst hinsichtlich des Gleichgewichtes und dann in Hinblick auf die Geschwindigkeit — folgenden Weg gehen:

1. Die Gesetze für verdünnte Systeme und für ein bestimmtes „konstantes Medium“;

<sup>1</sup> A. Skrabal, Z. physikal. Chem. B. 3, 1929, S. 247. <sup>2</sup> J. N. Brönsted, Z. physikal. Chem. 102, 1922, S. 169, und 115, 1925, S. 337.

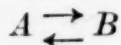
2. die Gesetze für verdünnte Systeme und für ein beliebiges „konstantes Medium“;

3. die Gesetze für beliebige Systeme und für ein beliebiges „variables Medium“.

Punkt 1 und 2 sind — was das Gleichgewicht anlangt — von J. H. van 't Hoff erledigt worden. Es bedarf nur der Einführung des neuzeitlichen Aktivitätsbegriffes, um Gesetz 3 zu erhalten. Dagegen ist die van 't Hoff'sche Geschwindigkeitsgleichung zu modifizieren, wenn dieselbe unter Einführung der Aktivität nach Punkt 3 allgemein gelten soll.

Meine Darstellung soll möglichst hypothesenfrei sein. Die hypothesenfreie (thermodynamische) Ableitung des statischen Massenwirkungsgesetzes nach Punkt 1, 2, 3 liegt schon vor und ihr Ergebnis muß nur wegen des Zusammenhanges mit dem kinetischen Massenwirkungsgesetze wiedergegeben werden. Was die Geschwindigkeitsgleichung anlangt, soll von dem klassischen Gesetze ausgegangen und letzteres nur so weit modifiziert werden, als notwendig und zureichend ist, um für  $R.G. = 0$  das betreffende statische Massenwirkungsgesetz zu erhalten.

§ 2. Die klassischen Gesetze. Die sogenannten klassischen Gesetze der chemischen Mechanik oder Dynamik<sup>3</sup> (Statik und Kinetik) sollen an dem einfachsten Fall der Reaktion:



exemplifiziert werden. Bedeutet  $c$  die räumliche<sup>4</sup> Konzentration, so ist nach dem S.C.M.G. im Gleichgewichte:

$$\frac{c_A}{c_B} = K_c, \quad (1)$$

wo  $K_c$  die Konstante des S.C.M.G. ist, und nach dem K.C.M.G. die Geschwindigkeit:

$$-\frac{dc_A}{dt} = \frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_B, \quad (2)$$

wo  $t$  die Zeit und  $k_1$  und  $k_2$  die Konstanten oder Koeffizienten des K.C.M.G. sind. Die Gleichungen (1) und (2) gelten für konstante Temperatur und für verdünnte Systeme (verdünnte Gase oder Lösungen).

Sie gelten ferner nur für ein bestimmtes „konstantes Medium“, d. h. je nach dem Solvens haben  $K_c$ ,  $k_1$ ,  $k_2$  andere Werte. Die drei Konstanten sind also nicht nur von der Reaktion, sondern auch vom Medium oder

<sup>3</sup> Über die Väter dieser Gesetze siehe den historischen Teil des Buches R. Lorenz, „Das Gesetz der chemischen Massenwirkung“, Leipzig 1927, S. 1–26 und 174.

<sup>4</sup> Vgl. R. Wegscheider, Z. physik. Chem. 39, 1902, S. 282, 289, 290 und 302.

Solvens abhängig. Damit ist implizite auch gesagt, daß die Gleichungen nur für verdünnte Systeme gelten, denn bei konzentrierten Systemen ändert sich mit dem „Umsatze“ auch das Medium, so daß letzteres nicht mehr konstant ist.

Das S. C. M. G. läßt sich thermodynamisch beweisen und an der Erfahrung bestätigen. Der thermodynamische Beweis von (1) ist aber an die Gültigkeit der „Zustandsgleichung für verdünnte Gase und Lösungen“ (ideales Gas- bzw. Lösungsgesetz) geknüpft.

Das K. C. M. G. (2) ist nur aus der Erfahrung gewonnen, denn die Thermodynamik sagt über Reaktionsgeschwindigkeiten nichts aus. Natürlich kann man sich über das Zustandekommen der chemischen Reaktionen hypothetische Vorstellungen machen, die so geartet sind, daß sie zu dem Erfahrungssatze (2) führen.

Im Besitze des Erfahrungssatzes (2) kann man dem thermodynamischen Beweis des S. C. M. G. (1) einen neuen Beweis hinzufügen. Für  $t = \infty$  oder R. G. = 0 wird aus (2):

$$-\frac{dc_A}{dt} = \frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_B = 0$$

und daher:

$$\frac{c_A}{c_B} = \frac{k_2}{k_1} = K_c. \quad (3)$$

Das ist der sogenannte kinetische Beweis des S. C. M. G. Die Gleichung (3) wollen wir als den „Guldbergschen Satz“, die kinetischen Vorstellungen, die sich an diesen Satz knüpfen, als die „Guldbergsche Kinetik“ bezeichnen.

Nach der Guldbergschen Kinetik läßt sich also die Konstante des S. C. M. G. als Quotient der Geschwindigkeitskonstanten zweier gegenläufiger oder reziproker Reaktionen darstellen.

Das Gleichgewicht selbst ist nach der Guldbergschen Kinetik kein statisches, sondern ein dynamisches oder kinetisches. Gleichgewicht herrscht, wenn die Geschwindigkeiten zweier reziproker Reaktionen einander gleich geworden sind:

$$k_1 c_A = k_2 c_B, \quad (4)$$

woraus sich Gleichung (3) ergibt.

Das Guldbergsche Gleichgewicht entspricht somit einem stationären Zustande. Von einem wahren stationären Zustande, wie z. B. dem „photochemischen Gleichgewicht“, unterscheidet es sich aber in energetischer und kinetischer



Hinsicht; in energetischer Hinsicht dadurch, daß die Aufrechterhaltung des Guldbergschen Gleichgewichtes kostenlos erfolgt, während die Aufrechterhaltung eines wahren stationären Zustandes an die Degradierung von Energie geknüpft, also mit Unkosten verbunden ist, in kinetischer Hinsicht in folgendem Punkte.

Die beiden gegenläufigen Reaktionen kann ich im Falle eines wahren stationären Zustandes voneinander loslösen, ich kann z. B. den zu einem photochemischen Gleichgewicht führenden Vorgang in der Dunkelheit untersuchen und also den Dunkelvorgang für sich allein messen. Dagegen sind die beiden gegenläufigen Reaktionen der Guldbergschen Kinetik unzertrennbar miteinander verbunden, der Verlauf der einen Reaktion zieht den Verlauf der anderen notwendig nach sich. Der Grund hiefür ist, daß die beiden Reaktionen voneinander nicht unabhängig, sondern nach der Guldbergschen Kinetik miteinander durch eine wahre Gleichgewichtsbeziehung verknüpft sind.

Die Guldbergsche Kinetik entspricht der üblichen Auffassung. Man kann aber den Erfahrungssatz (2) mathematisch anders anschreiben und ihn derart deuten, daß das chemische Gleichgewicht kein dynamisches mehr ist. Ich komme hierauf in § 8 zurück. Insoweit wir nur aus makroskopischen Experimenten unsere Schlüsse auf die Natur des chemischen Gleichgewichtes ziehen, besteht Mehrdeutigkeit. Vorläufig liegt keine genügende Veranlassung vor, von der Guldbergschen Kinetik abzugehen. Die folgenden Darlegungen basieren alle auf den Guldbergschen Vorstellungen.

Nach der Guldbergschen Kinetik verlaufen die reziproken Reaktionen  $A \rightarrow B$  und  $B \rightarrow A$  immer gleichzeitig nebeneinander. Weil aber von den beiden gegenläufigen Reaktionen unter bestimmt gewählten Anfangsbedingungen die eine von  $t = 0$  bis  $t = \infty$  immer rascher ist als die andere, verläuft tatsächlich nur eine Reaktion. Wir wollen letztere als die „effektive Reaktion“ bezeichnen. Gehen wir vom reinen  $A$  oder seiner Lösung aus, so ist immer  $A \rightarrow B$  die effektive Reaktion, gehen wir vom reinen  $B$  aus, so ist immer  $B \rightarrow A$  effektiv.

Die Gleichung (2) des K. C. M. G. und ihre Konstanten gelten unabhängig von der effektiven Reaktion oder von der Reaktionsrichtung, d. h. wir finden für die Koeffizienten  $k_1$  und  $k_2$  dieselben Werte, ob wir sie nun aus der Messung von  $A \rightarrow B$  oder von  $B \rightarrow A$  ermitteln. Die Experimente, die das ergeben, bilden eine Stütze für die Guldbergsche Kinetik.

Unsere klassischen Fundamentalgesetze (1) und (2) enthalten als Variable die beiden Konzentrationen  $C_A$  und  $C_B$ . Letztere sind aber voneinander nicht unabhängig, son-

<sup>5</sup> Vgl. auch R. Wegscheider, Z. physikal. Chem. 106, 1923, S. 18, insbes. 35.

den miteinander stöchiometrisch verknüpft. Ich kann beide Konzentrationen als Funktion einer neuen Variablen  $x$ , der „Umsatzvariablen“, darstellen:

$$\left. \begin{aligned} c_A &= a - x \\ c_B &= b + x \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

wo  $a$  und  $b$  konstante Konzentrationen sind.

Aus (5) folgt durch Differentiation nach der Zeit:

$$-\frac{dc_A}{dt} = \frac{dc_B}{dt} = \frac{dx}{dt}. \quad (6)$$

In Ansehung dieser stöchiometrischen Beziehung nimmt das S. C. M. G. (1) die Form:

$$\frac{a-x}{b+x} = K_c \quad (7)$$

und das K. C. M. G. (2) die Form an:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_2(b+x). \quad (8)$$

In der experimentellen Praxis operiert man nicht mit den Gleichungen (1) und (2), sondern mit den Gleichungen (7) und (8) mit der einzigen variablen Konzentration  $x$ , die aus einer einzigen Analyse ermittelt werden kann.

Das  $K_c$  ist nur eine Funktion von  $x$ , die kinetischen Konstanten  $k_1$  und  $k_2$  sind Funktionen von  $x$  und  $t$ . Von den beiden letzteren Variablen ist eine abhängig. „Für die Kinetik gibt es nur eine unabhängige Variable, die Zeit“<sup>6</sup>. Gehen wir von einem bestimmten System ( $a$  und  $b$  gegeben) aus, so ergibt sich für jeden Zeitpunkt das  $x$  (und damit  $c_A$  und  $c_B$ ) eindeutig nach (8), für  $t = \infty$  nach (8) und (7).

Die Gleichungen (7) und (8) sind in bezug auf  $x$  linear, die Reaktion  $A \rightleftharpoons B$  ist „monomolekular“ (J. H. van 't Hoff) oder „erster Ordnung“ (Wilh. Ostwald). In dem allgemeinen Falle, daß die Reaktion in der einen Richtung  $n$ -ter, in der anderen  $m$ -ter Ordnung ist, ist die Dimension von  $K_c$ :

$$\text{Dim. } K_c = c^{n-m} \quad (9)$$

und die Dimension der Geschwindigkeitskonstanten:

$$\text{Dim. } k = c^{1-n} t^{-1}, \quad (10)$$

wo  $c$  eine Konzentration,  $t$  die Zeit und  $n$  bzw.  $m$  ganze, positive Zahlen sind.

Diese allbekannten Verhältnisse und Beziehungen habe ich darum so eingehend dargelegt, weil sie bei der Verallgemeinerung der klassischen Gesetze verlorengehen.

<sup>6</sup> Siehe R. Wegscheider, Z. physikal. Chem. 39, 1902, S. 290.

§ 3. Das statische Massenwirkungsgesetz. In dem Bestreben, die klassischen Gesetze der chemischen Dynamik zu verallgemeinern, hat man versucht, die Konzentration (bzw. den Druck) durch andere Größen, bzw. die ideale Gas- oder Lösungsgleichung durch allgemeinere Zustandsgleichungen zu ersetzen<sup>7</sup>.

Wir wollen mit J. H. van 't Hoff einen anderen Weg gehen und schrittweise vordringen, indem wir — u. zw. vorerst hinsichtlich des statischen Massenwirkungsgesetzes — die Frage beantworten: Wie sieht die klassische Gleichung aus, die für verdünnte Systeme, aber für ein beliebiges „konstantes Medium“ gilt?

Zu diesem Behufe denken wir uns mit van 't Hoff<sup>8</sup> unsere Reaktion  $A \rightleftharpoons B$  in zwei aneinandergrenzenden Phasen im Gleichgewichte. Weil die Systeme „verdünnt“ sein sollen, wählen wir zwei Stoffe  $A$  und  $B$ , die schwerflüchtig und schwerlöslich sind. Die beiden aneinandergrenzenden Phasen können entweder zwei Lösungen oder eine Lösung und die Gasphase sein.

Alsdann müssen wir noch ein weiteres Gesetz der klassischen chemischen Dynamik, dessen Variable abermals die Konzentration ist, heranziehen, nämlich den „Verteilungssatz“. Bezeichnen  $c'$  und  $c''$  die Konzentrationen irgendeines Stoffes in zwei aneinandergrenzenden Phasen, so ist im Verteilungsgleichgewichte:

$$\frac{c'}{c''} = \kappa, \quad (11)$$

wo  $\kappa$  der Verteilungskoeffizient ist. Er ist eine Konstante wie  $K_c$  in (1) und  $k_1$  und  $k_2$  in (2).

Bezüglich der Beweisbarkeit des Verteilungssatzes gilt das gleiche wie für den Erfahrungssatz (1) des S. C. M. G.

Weil unser Stoff schwerflüchtig und schwerlöslich ist, gilt (11) auch für seinen gesättigten Dampf und seine gesättigten Lösungen. Werden die Sättigungskonzentrationen unseres Stoffes in den beiden aneinandergrenzenden Phasen mit  $s'$  und  $s''$  bezeichnet, so ist nach (11):

$$\frac{s'}{s''} = \kappa. \quad (12)$$

Schreiben wir die beiden Gleichungen (11) und (12) in der Form:

$$\begin{aligned} c' &= \kappa c'' \\ s' &= \kappa s'' \end{aligned}$$

<sup>7</sup> Vgl. die historischen Darlegungen bei J. N. Brönsted l.c. und R. Lorenz l.c.

<sup>8</sup> J. H. van 't Hoff, Vorlesungen über theoret. und physikal. Chem. I. Die chemische Dynamik, Braunschweig 1898, S. 108, 219.



so folgt durch Division:

$$\frac{c'}{s'} = \frac{c''}{s''}. \quad (13)$$

Es besteht das Bedürfnis, für diesen Quotienten, d. h. für die Konzentration relativ zur Sättigungskonzentration, einen Namen und ein Symbol einzuführen. Wir wollen ihn als „Relation“ bezeichnen und ihm das Symbol  $r$  zulegen. Wir haben somit die Definitionsgleichungen

$$\left. \begin{aligned} r &= \frac{c}{s} \\ c &= rs \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

Aus (13) wird alsdann  $r' = r''$  oder:

$$\frac{r'}{r''} = 1. \quad (15)$$

Diese Gleichung (15) ist eine neue Form des Verteilungssatzes. Der Satz (11) ist der Konzentrations-Verteilungssatz (C. V. S.), die Gleichung (15) der Relations-Verteilungssatz (R. V. S.).

Die Konstante  $\alpha$  des C. V. S. ist eine reine Zahl, der Wert derselben ist von Stoff zu Stoff, von Solvens zu Solvens und von Temperatur zu Temperatur verschieden.

Die Konstante des R. V. S. ist die reine Zahl Eins und also unabhängig von Stoff, Solvens und Temperatur. Es rührt dies davon her, daß (15) durch Eliminierung der Stoffkonstante  $\alpha$  aus (11) und (12) hervorgegangen ist.

Der klassische Verteilungssatz läßt sich somit dadurch verallgemeinern, daß man an Stelle der Konzentration die Relation einführt. Eine ähnliche Verallgemeinerung ist auch bei den klassischen Gesetzen (1) und (2) zu erwarten.

Selbstredend setzen unsere Darlegungen voraus, daß der ins Auge gefaßte Stoff in den beiden aneinandergrenzenden Phasen in demselben Molekularzustand vorhanden ist (van't Hoff).

An die Gleichungen (14) und (15) knüpft sich noch eine Bemerkung. Man könnte fragen, wie die Dinge stehen, wenn unser Stoff in mehreren polymorphen Formen auftritt. Auf diese Frage hat bereits O. Dimroth<sup>9</sup> die Antwort gegeben: Man muß die Sättigungskonzentrationen immer auf denselben Bodenkörper beziehen, und da das Verhältnis der Löslichkeiten polymorpher Formen vom Solvens unabhängig ist<sup>10</sup>, ist die Wahl des Bodenkörpers ohne Belang.

<sup>9</sup> O. Dimroth, Liebigs Ann. 399, 1913, S. 100, Fußnote 1. <sup>10</sup> J. H. van't Hoff, Vorlesungen Bd. II, Die chemische Statik, Braunschweig 1899, S. 129.

In Formeln gebracht, lautet das folgendermaßen: Versetzen wir, je nach der Natur des Bodenkörpers, die Sättigungskonzentration und Relation mit dem Index 1 bzw. 2, so haben wir nach van 't Hoff:

$$\frac{s_2'}{s_1'} = \frac{s_2''}{s_1''} = \lambda, \quad (16)$$

wo  $\lambda$  eine Konstante ist, und daher:

$$\left. \begin{aligned} r_1' &= \frac{c'}{s_1'} & r_2' &= \frac{c'}{s_2'} = \frac{c'}{\lambda s_1'} \\ r_1'' &= \frac{c''}{s_1''} & r_2'' &= \frac{c''}{s_2''} = \frac{c''}{\lambda s_1''} \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

und durch Division unter Berücksichtigung von (13):

$$\frac{r_1'}{r_1''} = \frac{r_2'}{r_2''} = 1, \quad (18)$$

unabhängig von der getroffenen Bodenkörperwahl.

Somit gilt der R. V. S. (15) unabhängig vom Bodenkörper, wenn nur  $r'$  und  $r''$  immer auf denselben Bodenkörper bezogen werden.

Kehren wir nun zu unserer Reaktion  $A \rightleftharpoons B$ , bezüglich welcher in zwei aneinandergrenzenden Phasen Gleichgewicht bestehen soll, zurück. Neben dem chemischen Gleichgewicht muß auch Verteilungsgleichgewicht herrschen, denn nur dann ist das System in Ruhe.

Wir haben alsdann nach (15) die beiden Beziehungen:

$$\left. \begin{aligned} r_A' &= r_A'' \\ r_B' &= r_B'' \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

woraus durch Division folgt:

$$\frac{r_A'}{r_B'} = \frac{r_A''}{r_B''} = \text{konstant.} \quad (20)$$

Bezeichnen wir diese Konstante mit  $K_r$ , so haben wir allgemein:

$$K_r = \frac{r_A}{r_B}. \quad (21)$$

Das ist das S. R. M. G. Seine Konstante  $K_r$  ist vom Solvens nicht mehr abhängig. „Dieselbe Konzentrationsfunktion<sup>11</sup> tritt auf, nur ist die Einheit nicht die molekulare Menge im Liter, sondern die in gesättigter Lösung vorhandene Menge“ (J. H. van 't Hoff<sup>12</sup>). O. Dimroth<sup>13</sup> hat

<sup>11</sup> Gemeint ist der Bruch des Massenwirkungsgesetzes. <sup>12</sup> J. H. van 't Hoff, Vorlesungen I, S. 219. <sup>13</sup> O. Dimroth, Liebigs Ann. der Chem. 377, 1910, S. 127; 378, 1910, S. 382; 399, 1913, S. 91.

die Beziehung (21) experimentell überprüft und die vom Lösungsmittel unabhängige Massenwirkungskonstante  $K_r$  „absolute Gleichgewichtskonstante“ genannt.

Da die Relationen reine Zahlen sind, ist auch  $K_r$  — zum Unterschied von  $K_e$  — eine reine Zahl, also von der Dimension 1, u. zw. unabhängig von der Reaktionsordnung, während die Dimension von  $K_e$  mit der Reaktionsordnung nach (9) variiert. Die Dimensionen der Konstanten der klassischen Gesetze vereinfachen sich, wenn wir an Stelle der Konzentrationen Relationen setzen.

Während aber zwischen den Konzentrationen nach (5) stöchiometrische Beziehungen bestehen, bestehen solche zwischen den Relationen nicht. Bei den Experimentaluntersuchungen wird man daher auf die Konzentrationsfunktionen zurückgreifen. Im Falle der Reaktion  $A \rightleftharpoons B$  sind die Beziehungen zwischen  $K_r$  und  $K_e$  geregelt nach:

$$\left. \begin{aligned} K_r &= \frac{r_A}{r_B} = K_e \frac{s_B}{s_A} \\ K_e &= \frac{c_A}{c_B} = K_r \frac{s_A}{s_B} \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

Der numerische Wert von  $K_e$  wechselt mit dem Solvens, mit dem Bodenkörper hat er keine Beziehungen. Der numerische Wert von  $K_r$  ist vom Solvens unabhängig, aber abhängig von der Bodenkörperwahl. Haben wir letztere Wahl getroffen, also von den polymorphen Formen von  $A$  und  $B$  je eine gewählt, so ist für zwei verschiedene Lösungsmittel:

$$\left. \begin{aligned} \frac{K_r'}{K_r''} &= 1 \\ \frac{K_e'}{K_e''} &= \frac{s_A'}{s_B'} \cdot \frac{s_B''}{s_A''} \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

Die Gleichungen (15) und (21) wurden zuerst von van 't Hoff hergeleitet. Von ihnen führt ein kleiner Schritt zu den für beliebige Systeme und für beliebige „variable Medien“ geltenden, also allgemeinen Gleichgewichtsgesetzen.

Diesen Schritt hat G. N. Lewis<sup>14</sup> getan, indem er für den Druck den allgemeineren Begriff der „Fugazität“  $\phi$  und für die Konzentration den allgemeineren Begriff der „Aktivität“  $\xi$  einführte. Bedeutet  $\xi$  die (absolute) Aktivität einer Molekelart in einem System und  $F$  die freie Energie, so ist  $\xi$  durch die Gleichung definiert<sup>15</sup>:

<sup>14</sup> G. N. Lewis, Proc. Amer. Acad. 37, 1901, S. 49, und 43, 1907, S. 259; Z. physikal. Chem. 38, 1901, S. 205, und 61, 1907, S. 129. <sup>15</sup> Vgl. H. S. Harned, Z. physikal. Chem. 117, 1925, S. 1.



$$F = RT \ln \xi + J, \quad (24)$$

wo  $R$  und  $T$  die bekannte Bedeutung haben und  $J$  eine Konstante ist. Wird  $F$  in bezug auf einen Normalzustand  $F_0$  gemessen, so ist

$$F - F_0 = RT \ln \frac{\xi}{\xi_0} = RT \ln a, \quad (25)$$

wo  $\xi_0$  die Aktivität für  $F = F_0$  und

$$a = \frac{\xi}{\xi_0} \quad (26)$$

die relative Aktivität oder „Aktivität“ schlechtweg ist. Die Aktivität wird immer nur in dieser Bedeutung als relative Größe verwendet.

Die Gleichung (26) entspricht der Gleichung (14) für die Relation  $r$ , wie letztere, ist auch die Aktivität  $a$  von der Dimension einer reinen Zahl. Zwischen der Aktivität und der Konzentration besteht die Beziehung:

$$a = fc, \quad (27)$$

wo  $f$  der „Aktivitätskoeffizient“ ist. Er ist — wie der „Relationskoeffizient“ 1:s nach (14) — von der Dimension einer reziproken Konzentration.

Für die Aktivitäten  $a'$  und  $a''$  eines Stoffes in zwei aneinandergrenzenden Phasen ist im Gleichgewichte:

$$\frac{a'}{a''} = 1 \quad (28)$$

entsprechend der Beziehung (15).

Wie sich aus (15) das S. R. M. G. (21), läßt sich aus (28) das S. A. M. G. der Reaktion  $A \rightleftharpoons B$ :

$$K_a = \frac{a_A}{a_B} \quad (29)$$

herleiten, wo  $K_a$  die Konstante des S. A. M. G. ist. Letztere ist vom Medium unabhängig. Unabhängig von der Reaktionsordnung ist  $K_a$  von der Dimension einer reinen Zahl.

Während aber die Relationsgesetze (15) und (21) für verdünnte Systeme und ein beliebiges „konstantes Medium“ gelten, gelten die Aktivitätsgesetze (28) und (29) auch für beliebige Systeme und ein beliebiges „variables Medium“.

Die Beziehungen zwischen  $K_c$  und  $K_a$ , auf welche zurückgegriffen werden muß, wenn stöchiometrisch gerechnet werden soll, sind:

$$\left. \begin{aligned} K_a &= \frac{a_A}{a_B} = K_c \frac{f_A}{f_B} \\ K_c &= \frac{c_A}{c_B} = K_a \frac{f_B}{f_A} \end{aligned} \right\} \quad (30)$$

Sie entsprechen den Gleichungen (22). Während jedoch  $s_A$  und  $s_B$  in (22) konstante Werte haben, sind  $f_A$  und  $f_B$  in (30) im allgemeinen variabel. Die Werte der Aktivitätskoeffizienten müssen fallweise experimentell ermittelt werden.

Aus diesen Darlegungen geht hervor, daß die klassischen Gleichgewichtsgesetze dadurch verallgemeinert werden können, daß man in diese Gesetze für die Konzentration zunächst die Relation und schließlich für letztere die Aktivität einführt. Durch diese „Relativierung“ vereinfachen sich die Dimensionen der Konstanten der Gleichgewichtsgesetze. Mit der Relativierung der Variablen gehen aber die stöchiometrischen Beziehungen verloren. Bei der numerischen Fruktifizierung der allgemein gültigen Gesetze führt man daher die letzteren auf die „Konzentrationsgesetze“ zurück.

Wie die Konzentrationen einer Reaktion untereinander nach dem Gesetz der Erhaltung der Masse und der Atom- und Molekulartheorie stöchiometrisch verknüpft sind, so sind die Konzentrationen mit der Reaktionswärme nach dem ersten Hauptsatz stöchiometrisch verknüpft. Wir greifen daher auch auf die Konzentrationsgesetze zurück, wenn wir die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten aufzeigen wollen.

Bezeichnen  $A$  und  $B$  die gelösten (vergasten) Stoffe unserer Reaktion,  $\{A\}$  und  $\{B\}$  die festen Formen, so bestehen die stöchiometrischen Gleichungen:

$$\left. \begin{aligned} A &= B + Q \\ \{A\} &= \{B\} + U \\ \{A\} &= A + S_A \\ \{B\} &= B + S_B \end{aligned} \right\} \quad (31)$$

wo  $Q$  die Reaktionswärme der Reaktion in der Lösung (im Gasraum),  $U$  die Reaktionswärme der festen Stoffe, und  $S_A$  und  $S_B$  die Lösungswärmen (Verdampfungswärmen) bedeuten. Nach dem Gesetz der konstanten Wärmesummen muß sein:

$$U - Q = S_A - S_B. \quad (32)$$

Die Veränderlichkeit von  $K_c$  (1) mit der Temperatur folgt aus der Isochorengleichung von van 't Hoff:

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{Q}{RT^2} \quad (33)$$

Die Temperaturabhängigkeit von  $K_r$  (21) folgt aus (22) zu:

$$\left. \begin{aligned} \frac{d \ln K_r}{dT} &= \frac{d \ln K_c}{dT} + \frac{d \ln s_B}{dT} - \frac{d \ln s_A}{dT} \\ &= \frac{1}{RT^2} (Q - S_B + S_A) \end{aligned} \right\} \quad (34)$$

oder, unter Benutzung von (32):

$$\frac{d \ln K_r}{dT} = \frac{U}{RT^2} \quad (35)$$

Wie  $K_r$  vom Solvens unabhängig ist, so ist auch seine Temperaturveränderlichkeit vom Solvens unabhängig, denn maßgebend für die Temperaturabhängigkeit von  $K_r$  ist nach (35) die Wärmetönung  $U$  der zwischen den Bodenkörpern verlaufenden Reaktion.

Alle Größen der Gleichungen (33), (34), (35), als da sind:  $K_c$ ,  $K_r$ ,  $Q$ ,  $U$ ,  $S_A$ ,  $S_B$ ,  $s_A$ ,  $s_B$ , sind lediglich Temperaturfunktionen, von der Zusammensetzung des Systems sind sie unabhängig. Es rührt dies davon her, daß wir verdünnte Systeme haben.

Das ändert sich, wenn wir zu dem allgemeinen Gesetz (29) für beliebige Systeme übergehen. Aus (30) folgt:

$$\left. \begin{aligned} \frac{d \ln K_a}{dT} &= \frac{d \ln K_c}{dT} + \frac{d \ln f_A}{dT} - \frac{d \ln f_B}{dT} \\ &= \frac{Q}{RT^2} + \frac{d \ln f_A}{dT} - \frac{d \ln f_B}{dT} \end{aligned} \right\} \quad (36)$$

In dieser Gleichung ist nur  $K_a$  allein eine Temperaturfunktion,  $K_c$ ,  $Q$ ,  $f_A$ ,  $f_B$  ändern sich nicht nur mit der Temperatur, sondern auch mit der Zusammensetzung, d. h. bei gegebenen Anfangsbedingungen mit der Umsatzvariablen  $x$  nach (5).

Wie die Sättigungskonzentrationen  $s_A$  und  $s_B$  in ihrer Temperaturabhängigkeit mit den Wärmen  $S_A$  und  $S_B$  zusammenhängen, so hängen auch die Aktivitätskoeffizienten  $f_A$  und  $f_B$  mit Reaktionswärmen zusammen. Wir haben daher für die Konstante  $K$  der Gleichgewichtsgesetze allgemein:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{W}{RT^2} \quad (37)$$

wo  $W$  eine Reaktionswärme oder die algebraische Summe von Reaktionswärmen ist.

§ 4. **Das kinetische Massenwirkungsgesetz.** Wir wollen wieder von der klassischen Gleichung (2), die für ein bestimmtes „konstantes Medium“ und für verdünnte Systeme



(33) gilt, ausgehen und sie derart modifizieren, daß sie auch für ein beliebiges „konstantes Medium“ ihre Gültigkeit bewahrt.

Das hat zuerst van 't Hoff<sup>16</sup> getan, indem er der Gleichung (2) folgende Form gegeben hat:

$$(34) \quad \frac{-dc_A}{dt} = \frac{dc_B}{dt} = k_1 \frac{c_A}{s_A} - k_2 \frac{c_B}{s_B} \quad (38)$$

oder unter Benutzung der Definitionsgleichung (14):

$$(35) \quad \frac{-dc_A}{dt} = \frac{dc_B}{dt} = k_1 r_A - k_2 r_B \quad (39)$$

Wie ersichtlich, folgt aus dieser Gleichung für R. G. = 0 das S. R. M. G. (21).

Nach der van 't Hoff'schen Gleichung (39) ist für eine monomolekulare Reaktion die Geschwindigkeitskonstante von der Dimension:

$$\text{Dim. } k = ct^{-1}, \quad (40)$$

während sie nach der klassischen Gleichung (2) von der einfacheren Dimension:

$$\text{Dim. } k = t^{-1} \quad (41)$$

ist. Das steht nicht im Einklang mit den Erfahrungen, die wir bei der Generalisierung der Gleichgewichtsgesetze gemacht haben. Sie haben ja gezeigt, daß die Dimensionen der Konstanten durch Relativierung der Gesetze vereinfacht werden.

Unsere Darlegungen in § 3 haben ferner ergeben, daß die Generalisierung der klassischen Gesetze dadurch erreicht wird, daß die Konzentrationen vollständig durch die relativen Größen  $r$  bzw.  $a$  ersetzt werden. Dem hingegen ging die Gleichung (39) aus der klassischen Gleichung (2) dadurch hervor, daß allein auf der rechten Seite der Gleichung die Konzentrationen durch Relationen ersetzt wurden.

Wir wollen daher die van 't Hoff'sche Gleichung (39) im Sinne der Gesichtspunkte in § 3 modifizieren. Dann fragt sich, welche der beiden denkbaren Gleichungen:

$$(36) \quad \left. \begin{aligned} \frac{-dr_A}{dt} &= k_1 r_A - k_2 r_B \\ \frac{dr_B}{dt} &= k_1 r_A - k_2 r_B \end{aligned} \right\} \quad (42)$$

wir postulieren sollen. Die beiden Gleichungen (42) sind näm-

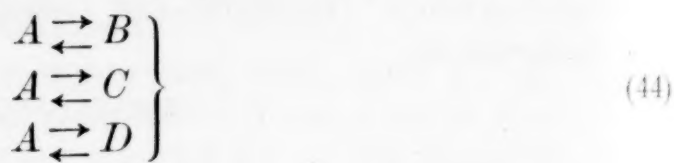
<sup>16</sup> J. H. van 't Hoff, Vorlesungen I, S. 220.

lich wegen des Nichtbestehens stöchiometrischer Beziehungen zwischen den Relationen:

$$\frac{-dr_A}{dt} \neq \frac{dr_B}{dt} \quad (43)$$

nicht identisch.

Hier hilft folgende Überlegung. Wir wollen annehmen, daß wir von der reinen Lösung (Dampf) des Stoffes  $A$  ausgehen, daß somit  $A \rightarrow B$  als effektive Reaktion verläuft. Bei der großen Mannigfaltigkeit des chemischen Geschehens wird der Verlauf nach einer einzigen Reaktion einem Grenzfall gleichkommen. Grundsätzlich werden Nebenwirkungen zu beobachten sein. Nehmen wir der Einfachheit halber nur monomolekulare Reaktionen an, so verlaufen allgemein folgende Reaktionen:



nach den Zeitgesetzen:

$$\left. \begin{array}{l} \frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_B \\ \frac{dc_C}{dt} = k_3 c_A - k_4 c_C \\ \frac{dc_D}{dt} = k_5 c_A - k_6 c_D \end{array} \right\} \quad (45)$$

und der stöchiometrischen Beziehung:

$$\frac{-dc_A}{dt} = \frac{dc_B}{dt} + \frac{dc_C}{dt} + \frac{dc_D}{dt} + \dots \quad (46)$$

Wie ersichtlich, entsteht (6) aus (46) durch Degenerierung, wenn das zweite und die folgenden Glieder auf der rechten Seite von (46) gegenüber dem ersten vernachlässigt werden.

Im allgemeinen Falle ist die Geschwindigkeit einer bestimmten Reaktion nicht durch die Zeitableitung der Konzentration des verschwindenden Stoffes, sondern durch die Zeitableitung der Konzentration des entstehenden Stoffes definiert.

Die allgemein gültige Gleichung für unsere Reaktion  $A \rightarrow B$  ist daher die erste Gleichung von (45).

In ganz gleicher Weise verfahren wir unter der Annahme, daß wir von der reinen Lösung von  $B$  ausgehen. Die

Geschwindigkeit von  $B \rightarrow A$  ist alsdann durch die Zeitableitung von  $c_A$  gegeben.

Wir haben somit zwei klassische Geschwindigkeitsgleichungen für unsere Reaktion  $A \rightleftharpoons B$ :

$$\left. \begin{aligned} \frac{dc_B}{dt} &= k_1 c_A - k_2 c_B \\ \frac{dc_A}{dt} &= k_2 c_B - k_1 c_A \end{aligned} \right\} \quad (47)$$

Erstere gilt für die effektive Reaktion  $A \rightarrow B$ , letztere für die effektive Reaktion  $B \rightarrow A$ .

Nur in dem Grenzfalle, daß  $A \rightleftharpoons B$  „isoliert“ verläuft, gilt (6), und die beiden Gleichungen (47) werden identisch.

In den allgemein gültigen Gleichungen (47) ersetzen wir nunmehr die Konzentrationen durch die Relationen und erhalten:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dr_B}{dt} &= k_1' r_A - k_2' r_B \\ \frac{dr_A}{dt} &= k_2'' r_B - k_1'' r_A \end{aligned} \right\} \quad (48)$$

wo die erste der Gleichungen für die effektive Reaktion  $A \rightarrow B$ , die zweite für die effektive Reaktion  $B \rightarrow A$  gilt.

Die Gleichungen (48) sind das K. R. M. G. für eine monomolekulare Reaktion oder eine Reaktion erster Ordnung.

Da die Relationen reine Zahlen sind, so folgt zunächst aus (48), daß die Koeffizienten des K. R. M. G. immer von der Dimension:

$$\text{Dim. } k = t^{-1} \quad (49)$$

sind, u. zw. unabhängig von der Reaktionsordnung. Wie die Konstanten der Gleichgewichtsgesetze, werden auch die der Geschwindigkeitsgesetze in ihrer Dimension durch die Relativierung vereinfacht. Die Gleichgewichtskonstanten werden von der Dimension 1, die Geschwindigkeitskonstanten von der Dimension  $t^{-1}$ , beide unabhängig von der Reaktionsordnung. Man vergleiche damit die komplexeren und mit der Reaktionsordnung variierenden Dimensionen der „Konzentrationskonstanten“ nach (9) und (10).

Nach den Gleichungen (48) sind die den Relationen  $r_A$  und  $r_B$  zugeordneten Koeffizienten je nach der Reaktionsrichtung oder der effektiven Reaktion verschieden. Das muß so sein, denn aus den der Definitionsgleichung (14) entsprechenden Gleichungen:



$$\left. \begin{aligned} c_A &= r_A s_A \\ c_B &= r_B s_B \end{aligned} \right\} \quad (50)$$

und der für die isolierte Reaktion  $A \rightleftharpoons B$  geltenden stöchiometrischen Beziehung (6) folgt:

$$\frac{-dr_A}{dt} = \frac{s_B}{s_A} \cdot \frac{dr_B}{dt} \quad (51)$$

Führen wir (51) in die zweite Gleichung von (48) ein, so folgt aus ihrer Gegenüberstellung mit der ersten:

$$\left. \begin{aligned} k_1'' &= \frac{s_B}{s_A} k_1' \\ k_2'' &= \frac{s_B}{s_A} k_2' \end{aligned} \right\} \quad (51a)$$

Nur in dem singulären Falle, daß  $s_B = s_A$ , d. h. bei der Temperatur eines etwaigen Umwandlungspunktes<sup>17</sup> der Bodenkörper  $A$  und  $B$ , wird  $k_1'' = k_1'$  und  $k_2'' = k_2'$ . Alsdann ist nach (22) auch  $K_r = K_c$ . Mit Ausnahme dieses singulären Falles ist aber  $k_1''$  von  $k_1'$  und  $k_2''$  von  $k_2'$  verschieden, und zwar notwendig.

In der in § 1 erwähnten Auseinandersetzung mit den Fachgenossen wurde von letzteren vor allem die Ungleichheit der Koeffizienten, die in meinen Formeln je nach der Reaktionsrichtung verschieden sind, beanstandet. Diese Ungleichheit ist aber eine notwendige und darin begründet, daß die Gleichung (6) nur für die Konzentrationen, nicht aber für die Relationen und Aktivitäten gilt. Es ist ein leichtes, die Gleichungen (48) auf die klassischen Gleichungen mit den von der Reaktionsrichtung unabhängigen Koeffizienten  $k_1$  und  $k_2$  zurückzuführen. Das ist aber nur dann möglich, wenn  $s_A$  und  $s_B$  konstant sind, also in verdünnten Systemen, für welche die klassischen Gleichungen eben gelten. Für konzentrierte Systeme werden  $s_A$  und  $s_B$  variabel mit der Zusammensetzung, dann sind für (48) die noch darzulegenden Aktivitätsgleichungen zu verwenden, und für variable  $f_A$  und  $f_B$  können letztere Gleichungen auf die klassischen Gleichungen mit identischen Koeffizienten nicht mehr zurückgeführt werden.

Aus den Gleichungen (48) des K. R. M. G. folgt für  $R. G. = 0$  oder das Gleichgewicht:

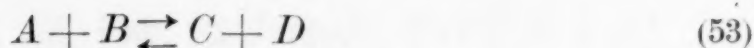
$$\frac{r_A}{r_B} = \frac{k_2'}{k_1'} = \frac{k_2''}{k_1''} = K_r. \quad (52)$$

Die Identität  $k_2' : k_1' = k_2'' : k_1''$  folgt aus (51a).

Die Gleichung (52) beinhaltet die „Guldbergsche Kinetik“, die von den Konzentrationsformeln auf die „Relationsformeln“ ausgedehnt erscheint.

Um das K. R. M. G. ganz klar zu machen, soll es auch an einer bimolekularen Reaktion:

<sup>17</sup> Vgl. J. H. van 't Hoff, Vorlesungen I, S. 219, und II, S. 130.



exemplifiziert werden.

Je nach der Reaktionsrichtung haben wir wieder zwei Geschwindigkeitsgleichungen:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dr_C}{dt} = \frac{s_D}{s_C} \quad \frac{dr_D}{dt} &= k_1' r_A r_B - k_2' r_C r_D \\ \frac{dr_A}{dt} = \frac{s_B}{s_A} \quad \frac{dr_B}{dt} &= k_2'' r_C r_D - k_1'' r_A r_B \end{aligned} \right\} \quad (54)$$

von welchen die erste für die effektive Reaktion  $A + B \rightarrow C + D$ , die zweite für die effektive Reaktion  $C + D \rightarrow A + B$  gilt.

Die Geschwindigkeitskonstanten sind durch die Beziehung:

$$\left. \begin{aligned} k_1'' &= \frac{s_C}{s_A} k_1' \\ k_2'' &= \frac{s_C}{s_A} k_2' \end{aligned} \right\} \quad (55)$$

geregelt, und im Gleichgewichte ist:

$$\frac{r_A r_B}{r_C r_D} = \frac{k_2'}{k_1'} = \frac{k_2''}{k_1''} = K_r. \quad (56)$$

Aus den Gleichungen (54), z. B. der ersten, geht hervor, daß man für die Zeitableitung von  $r_D$  eine besondere Geschwindigkeitsgleichung aufstellen kann, deren Koeffizienten mit  $k_1'$  und  $k_2'$  durch das Verhältnis  $s_C : s_D$  verknüpft sind. Im allgemeinen besteht für jeden Reaktanten eine eigene Geschwindigkeitsgleichung mit je zwei Koeffizienten, die sich jedoch mit Hilfe der Sättigungskonzentrationen auf insgesamt zwei Geschwindigkeitskonstanten zurückführen lassen, die reziproken Reaktionen angehören<sup>18</sup>.

Die Mannigfaltigkeit der Gleichungen des K. R. M. G. gegenüber den Gleichungen des K. C. M. G. ist also nur eine scheinbare und dadurch bedingt, daß zwischen den Relationen keine stöchiometrischen Beziehungen bestehen.

<sup>18</sup> Auch bei dem K. C. M. G. liegen die Dinge so, wenn die an der Reaktion beteiligten Molekelarten mit verschiedenen Molekelzahlen in die Reaktion eingehen, wenn also die Reaktionsgleichung z. B. von der Form  $nA + mB = pC + qD$  ist. Wählt man als Einheit die Äquivalentkonzentrationen, d. h. diejenigen Mengen, nach welchen der Umsatz statthat, so resultiert für die vier Zeitableitungen eine Zeitgleichung mit dem Koeffizientenpaar  $k_1$  und  $k_2$ , wählt man hingegen als Konzentrationseinheiten Mole pro Liter, so hat jede der vier Geschwindigkeitsgleichungen ihr Koeffizientenpaar. Untereinander sind diese Koeffizienten durch die Molekelzahlen  $n, m, p, q$ , also stöchiometrisch, nach rationalen Zahlen und Brüchen verknüpft. Beim K. R. M. G. erfolgt die Verknüpfung durch die Sättigungskonzentrationen, die nicht rational sind.

In § 3 wurde dargelegt, daß  $K_r$  für ein beliebiges „verdünntes System“ konstant, d. h. daß sein Wert in verdünnten Lösungen vom Solvens unabhängig und also für wässrige, alkoholische, benzolische usw. Lösungen derselbe ist wie für die Gasreaktion.

Für die kinetischen Koeffizienten des K. R. M. G. trifft dies jedoch bestimmt nicht zu. Das Solvens ist auf die Werte von  $k_1'$ ,  $k_2'$ ,  $k_1''$ ,  $k_2''$  von größtem Einfluß, nur die Verhältnisse  $k_2':k_1' = k_2'':k_1''$  sind vom Solvens unabhängig.

Es hat daher schon J. H. van 't Hoff<sup>19</sup> die Koeffizienten seiner Gleichung (39) in zwei Faktoren zerlegt. Der eine Faktor  $k_R$  trägt der Gleichgewichtsverschiebung mit der Veränderung des Mediums Rechnung. „Der Einfluß auf das Gleichgewicht verschwindet jedoch, falls man die Sättigung als Konzentrationseinheit wählt“, d. h. im Falle des K. R. M. G. Alsdann ist  $k_R$  nur von der „Reaktion“ abhängig, vom Medium unabhängig. Der andere Faktor  $k_M$  ist für die reziproken Reaktionen gleich, er ändert also die Geschwindigkeit, nicht aber das Gleichgewicht.

Nehmen wir diese Zerlegung, gegen welche wohl kein Einwand erhoben werden kann, an den Koeffizienten unseres K. R. M. G. vor, so haben wir zu setzen:

$$\left. \begin{aligned} k_1' &= k_M k_{R_1}' \\ k_2' &= k_M k_{R_2}' \\ k_1'' &= k_M k_{R_1}'' \\ k_2'' &= k_M k_{R_2}'' \end{aligned} \right\} \quad (57)$$

und erhalten, beispielsweise für die Gleichung (48) der monomolekularen Reaktion:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dr_B}{dt} &= k_M k_{R_1}' r_A - k_M k_{R_2}' r_B \\ \frac{dr_A}{dt} &= k_M k_{R_2}'' r_B - k_M k_{R_1}'' r_A \end{aligned} \right\} \quad (58)$$

und für R. G. = 0 oder das Gleichgewicht:

$$\frac{r_A}{r_B} = \frac{k_{R_2}'}{k_{R_1}'} = \frac{k_{R_2}''}{k_{R_1}''} = K_r, \quad (59)$$

wobei gemäß (51) gelten muß:

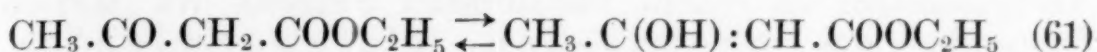
$$\frac{k_1''}{k_1'} = \frac{k_2''}{k_2'} = \frac{k_{R_1}''}{k_{R_1}'} = \frac{k_{R_2}''}{k_{R_2}'} = \frac{s_B}{s_A} = \text{konst.} \quad (60)$$

Die Konstanten  $k_R$  sollen in Anlehnung an die „absolute Gleichgewichtskonstante“  $K_r$  von O. Dimroth als die „absoluten Geschwindigkeitskoeffizienten“ be-

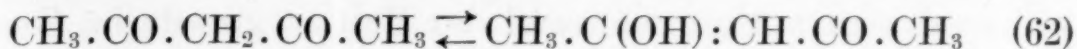
<sup>19</sup> J. H. van 't Hoff, Vorlesungen I, S. 220.



zeichnet werden. Sie sind für die „Reaktion“ charakteristisch. Beispielsweise sind die  $k_R$  für die Reaktion:



andere als für die (analoge) Reaktion:



Jede dieser Reaktionen ist kinetisch durch zwei Werte von  $k_R$  charakterisiert, die entsprechend der Guldbergschen Kinetik reziproken Reaktionen angehören. Sind diese beiden Werte von  $k_R$  beispielsweise  $k_{R1}'$  und  $k_{R2}'$ , so folgen  $k_{R1}''$  und  $k_{R2}''$  — und bei höhermolekularen Reaktionen alle übrigen — aus  $k_{R1}'$  und  $k_{R2}'$  und den Verhältnissen von Sättigungskonzentrationen. Die Konstanten  $k_{R1}'$  und  $k_{R2}'$  sind also „Reaktionskonstanten“.

Die Konstanten  $k_M$  sollen mit Brönsted als die „kinetischen Mediumkoeffizienten“ bezeichnet werden. Für eine gegebene Reaktion — z. B. die tautomere Umwandlung (61) — ist das  $k_M$  davon abhängig, ob die Reaktion in (verdünnter) benzolischer, alkoholischer, azetonischer usw. Lösung oder im Gasraum verläuft. Bei gegebener Reaktion ist somit das  $k_M$  von dem (konstanten) „Medium“ abhängig, also eine „Mediumkonstante“. Je rascher die Reaktion, um so größer ist das  $k_M$  des betreffenden Mediums.

Nach der Guldbergschen Kinetik ist das chemische Gleichgewicht ein kinetisches. Je mehr Mole im stationären Zustande (4) des chemischen Gleichgewichtes pro Zeiteinheit hin- und zurückverwandelt werden, d. h. je größer  $k_1 r_A = k_2 r_B$  ist, um so „turbulenter“ ist der stationäre Zustand des Gleichgewichtes. Die Größe  $k_M$  ist geradezu ein Maß für diese Turbulenz, denn sie beeinflusst nach ihrer Definition von van 't Hoff nur die absoluten und nicht die relativen Werte von  $k_1 r_A$  und  $k_2 r_B$ .

J. N. Brönsted<sup>20</sup> legt jedem Lösungsmittel eine bestimmte, durch  $k_M$  ausgedrückte und nur von seiner Natur abhängige Fähigkeit zu, chemische Reaktionen zu fördern. Nach dieser Auffassung ließen sich alle Lösungsmittel ein für allemal nach steigendem  $k_M$  derart in eine Reihe ordnen, daß nach dieser Solvensreihe alle Reaktionen gefördert würden. Ich glaube, daß das zu weit gegangen ist, doch meine ich, daß sich für analoge Reaktionen solche Solvensreihen aufstellen lassen werden, so z. B. eine Solvensreihe, nach welcher die Enolisierungsketisierungsvorgänge, eine andere Solvensreihe, nach welcher Bildung und Zerfall quartärer Ammoniumsalze beschleunigt werden usw.

Die geringere oder größere Turbulenz des chemischen Gleichgewichtes beeinflusst in hohem Maße die Vorstel-

<sup>20</sup> J. N. Brönsted, Z. physikal. Chem. 115, 1925, S. 363; vgl. auch J. F. Norris und S. W. Prentiss, Journ. Amer. Chem. Soc. 50, 1928, S. 3042.

lungen, die wir uns über den Zustand reaktionsfähiger Stoffe machen müssen. Denken wir uns etwa Azetessigester in einem bestimmten Solvens im stationären Zustande des chemischen Gleichgewichtes, so werden von einem Mol des Esters während des kleinen Zeitteilchens  $\Delta t$   $x$  Mole als Keton,  $y$  Mole als Enol vorhanden sein, während sich  $z$  Mole während der Zeit  $\Delta t$  gerade im Zustande der Umwandlung befinden. Ferner ist  $x + y + z = 1$  und  $x : y = K$  die Gleichgewichtskonstante, die etwa den Wert 9 haben soll. Ist das Medium ein „langsames“, d. h. sind  $k_M$  und damit  $k_1 c_A = k_2 c_B$  sehr klein, so ist  $z < x + y$  und  $x = 0.9$  und  $y = 0.1$ , es werden also 90% des Esters als Keton und 10% als Enol vorhanden sein, entsprechend der herrschenden Auffassung der Tautomerie als „Gleichgewichts-isomerie“. Denken wir uns nun das langsame Medium durch immer „raschere“ ersetzt, so daß  $k_M$  und damit  $k_1 c_A = k_2 c_B$  immer größer und größer wird, so kann schließlich  $z$  groß gegenüber  $x + y$  werden, fast alle Molekeln werden sich im Zustande der Umwandlung befinden, d. h. unsere Vorstellung über den Azetessigester deckt sich im wesentlichen mit der historisch gewordenen von Conrad Laar<sup>21</sup>. Nichtsdestoweniger würde die „Analyse“  $x + y = 1$  ergeben. Dieser offenbare Widerspruch rührt davon her, daß die Analyse bloß den Gehalt an „fertig gebildeten Stoffen“ ergibt, und daß auch die „Reaktionsgleichungen“ und die „klassische Dynamik“ nur „fertig gebildete Molekeln“ kennen.

Durch die Festsetzung  $k = k_M k_R$  nach (57) haben wir die kinetischen Relationskoeffizienten in zwei Faktoren zerlegt. Der eine Faktor  $k_R$  hat Beziehungen zum Gleichgewicht und ist daher thermodynamischer Natur. Der andere Faktor  $k_M$  hat auf das Gleichgewicht gar keinen Einfluß und ist daher eine rein kinetische Größe. Der Koeffizient  $k$ , der von der Dimension einer reziproken Zeit ist, ist also kinetisch-thermodynamisch. Der thermodynamische Anteil  $k_R$  ist zeitlos, so daß die Zeit von  $k$  notwendig in das Glied  $k_M$  eingeht. Wir haben daher die Dimensionsbeziehung:

$$\text{Dim. } k_M = \frac{t^{-1}}{\text{Dim. } k_R}, \quad (63)$$

wo  $\text{Dim. } k_R$  frei von  $t$  ist.

In der kinetischen Praxis operiert man in Ansehung der zwischen den Konzentrationen bestehenden stöchiometrischen Beziehungen mit Konzentrationen und nicht mit Relationen. Führen wir in das K. R. M. G. (48) der monomolekularen Reaktion die Konzentrationen ein, so bekommen wir:

<sup>21</sup> Vgl. P. Pfeiffer, Z. ang. Chem. 42, 1929, S. 1117.

$$\left. \begin{aligned} \frac{dc_B}{dt} &= k_1' \frac{s_B}{s_A} c_A - k_2' c_B \\ \frac{dc_A}{dt} &= k_2'' \frac{s_A}{s_B} c_B - k_1'' c_A \end{aligned} \right\} \quad (64)$$

oder nach Zerlegung der Koeffizienten gemäß (57):

$$\left. \begin{aligned} \frac{dc_B}{dt} &= k_M k_{R_1}' \frac{s_B}{s_A} c_A - k_M k_{R_2}' c_B \\ \frac{dc_A}{dt} &= k_M k_{R_2}'' \frac{s_A}{s_B} c_B - k_M k_{R_1}'' c_A \end{aligned} \right\} \quad (65)$$

wo nach (60) die Beziehungen bestehen:

$$\frac{k_1''}{k_1'} = \frac{k_2''}{k_2'} = \frac{k_{R_1}''}{k_{R_1}'} = \frac{k_{R_2}''}{k_{R_2}'} = \frac{s_B}{s_A} = \varphi = \text{konst.} \quad (66)$$

Die Gleichungen (64), die aus den postulierten Gleichungen (48) folgen, sind nicht unwesentlich verschieden von der van 't Hoff'schen Gleichung (38).

In Zusammenhalt mit (66) führen (64) und (65) für R. G.  $= 0$  zu dem S. R. M. G. (21) sowie zu den Gleichungen (22), die die Beziehungen zwischen dem S. R. M. G. und dem S. C. M. G. regeln, und schließlich zu (52), welche Gleichung die Guldbergsche Kinetik auf die Relationen ausdehnt.

Zwischen den Koeffizienten des K. R. M. G. (65) und den Koeffizienten  $k_1$  und  $k_2$  des klassischen K. C. M. G. (2) bestehen die Beziehungen:

$$\left. \begin{aligned} k_1 &= k_M k_{R_1}' \frac{s_B}{s_A} = k_M k_{R_1}'' \\ k_2 &= k_M k_{R_2}' = k_M k_{R_2}'' \frac{s_A}{s_B} \end{aligned} \right\} \quad (67)$$

in Übereinstimmung mit (66):

Das K. R. M. G., in welches die Konzentrationen eingeführt wurden, ist dadurch gekennzeichnet, daß von den beiden, einem reziproken Reaktionspaar zugehörigen Gliedern das der effektiven Reaktion zugeordnete Glied das Verhältnis der Sättigungskonzentrationen enthält, während das andere Glied frei von diesem Verhältnis ist.

Es wäre ein leichtes, mit Hilfe der Beziehungen (66) bzw. (67) die den reziproken Reaktionen zugeordneten Koeffizienten, unabhängig von der Reaktionsrichtung, gleichzumachen und dadurch der üblichen Auffassung, welche noch in den klassischen Vorstellungen wurzelt, Rechnung zu tragen. Solange man noch mit einem konstanten Medium operiert, wäre dagegen nichts einzuwenden.



Wenn wir aber zu variablen Medien übergehen, und das soll nunmehr geschehen, so müssen wir von den Gleichungen (48), (58), (64) und (65) in der angeführten Schreibweise ausgehen. Ein variables Medium liegt vor, wenn das reagierende System nicht mehr verdünnt ist. „Streng genommen ist eine Konstanz des Geschwindigkeitskoeffizienten im Verlaufe der Reaktion nur bei den Systemen zu erwarten, wo infolge des stofflichen Umsatzes die Natur des Mediums, in welchem derselbe sich vollzieht, keine wesentliche Änderung erfährt“ (W. Nernst<sup>22</sup>).

Wenn wir die für ein beliebiges „konstantes Medium“ geltenden Relations-Zeitgesetze verallgemeinern wollen, so haben wir die Relationen durch „Aktivitäten“ zu ersetzen. Wir schreiben daher zunächst für die Gleichung (48) das K. A. M. G.:

$$\left. \begin{aligned} \frac{da_B}{dt} &= k_1' a_A - k_2' a_B \\ \frac{da_A}{dt} &= k_2'' a_B - k_1'' a_A \end{aligned} \right\} \quad (68)$$

wo die erste Gleichung für die effektive Reaktion  $A \rightarrow B$ , die zweite für die effektive Reaktion  $B \rightarrow A$  gilt.

Während aber unter den Bedingungen, unter welchen (48) gilt, die vier Koeffizienten konstant sind, sind sie in (68) im allgemeinen variabel. Das K. A. M. G. (68) enthält nur Variable.

Die Gleichung (68) gilt allgemein und daher auch für den Grenzfall verdünnter Systeme oder konstanten Mediums. Für diesen Grenzfall werden  $k_1'$  und  $k_2'$ ,  $k_1''$  und  $k_2''$  konstant, und dann gelten die den Beziehungen (51) analogen Gleichungen:

$$\left. \begin{aligned} k_1'' &= \frac{f_A}{f_B} k_1' \\ k_2'' &= \frac{f_A}{f_B} k_2' \end{aligned} \right\} \quad (69)$$

welche aus der Definitionsgleichung (27) und der stöchiometrischen Beziehung (6) fließen, und wo nunmehr auch  $f_A$  und  $f_B$  konstant sind.

Bestimmte Beziehungen zwischen den vier Koeffizienten gelten aber auch im allgemeinen Falle des variablen Mediums, u. zw. dann, wenn beide Reaktionen  $A \rightarrow B$  und  $B \rightarrow A$  das Gleichgewicht erreicht haben. Dann, und nur dann, ist:

$$\frac{a_A}{a_B} = \frac{k_2'}{k_1'} = \frac{k_2''}{k_1''} = K_a. \quad (70)$$

<sup>22</sup> W. Nernst, Theoret. Chem., 11/15. Aufl., Stuttgart 1926, S. 660.

Es mag zunächst wie eine Utopie erscheinen, Gleichungen aufzustellen und mit ihnen zu operieren, welche, wie die Gleichungen (68), nur Variable enthalten. Hier ist zu sagen, daß der Grad der Variabilität der einzelnen Veränderlichen verschieden ist. Mit der unabhängigen Variablen  $t$  ändern sich bei gegebenen Anfangsbedingungen ( $t=0$ ) die Aktivitäten sehr viel mehr als die Koeffizienten. Wir können daher letztere bei der Integration intervallweise konstant setzen und experimentell eine mit einem „Gang“ behaftete Koeffizientenreihe gewinnen.

Mehr noch als mit der Zeit bei gegebenen Anfangsbedingungen werden die Koeffizienten mit stark wechselnden Anfangsbedingungen variieren. Sind letztere in zwei Zeitversuchen derart, daß die Reaktion in dem einen Versuch im Sinne  $A \rightarrow B$ , in dem anderen in dem Sinne  $B \rightarrow A$  verläuft, so werden die den reziproken Reaktionen zugeordneten Koeffizienten  $k_1$  und  $k_2$  in den beiden Zeitversuchen ganz besonders verschieden sein, welchem Umstand in (68) schon in der Anschreibung Rechnung getragen ist.

Führen wir in (68) für die Aktivitäten die Konzentrationen ein, so bekommen wir:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dc_B}{dt} &= k_1' \frac{f_A}{f_B} c_A - k_2' c_B \\ \frac{dc_A}{dt} &= k_2'' \frac{f_B}{f_A} c_B - k_1'' c_A \end{aligned} \right\} \quad (71)$$

wo  $f_A$  und  $f_B$  mit der Zusammensetzung des Systems und daher auch mit der Zeit ebenso variabel sind wie die Koeffizienten. In dieser Hinsicht unterscheiden sich die Gleichungen (71) von den analogen Gleichungen (64), in welchen  $s_A$  und  $s_B$  und die vier Koeffizienten konstant sind.

Wir haben hier die Gleichungen (68) postuliert und aus letzteren die Gleichungen (71) auf Grund der Definition (27) hergeleitet. In meiner ersten Arbeit habe ich umgekehrt (71) postuliert und (68) abgeleitet. Der hier eingeschlagene Weg scheint mir der richtigere zu sein, denn er fußt auf dem allgemeinen Grundsatz, daß man den Gültigkeitsbereich der klassischen Gleichungen der chemischen Dynamik dadurch erweitern kann, daß man die Konzentrationen zunächst durch die Relationen und schließlich durch die Aktivitäten ersetzt.

Ferner habe ich in meiner ersten Arbeit die Veränderlichkeit von  $f$  berücksichtigt. Durch die Postulierung von (71) mußten dann in der „Aktivitäts-Zeitfunktion“ die Zeitableitungen der  $f$  aufscheinen. Umgekehrt würden hier bei der Postulierung von (68) die Zeitableitungen von  $f$  in der „Konzentrations-Zeitfunktion“ auftreten. Ich ziehe es hier vor, die  $f$  näherungsweise konstant zu setzen, denn ihre Veränderlichkeit ist gleichen Grades wie die der Koeffizienten, und wenn man letztere intervallweise konstant setzt, so kann man dies auch mit den  $f$  tun, worauf ich bereits in meiner ersten Arbeit (Seite 252 und 253) verwiesen habe. Bei intervallweiser Konstantsetzung von  $k$  und  $f$  resultieren die einfachen Beziehungen (68) bzw. (71).

Bei äußerer Ähnlichkeit unterscheiden sich die Gleichungen (64) und (71) sehr wesentlich. In ersteren sind  $s_A$  und  $s_B$  konstant, woraus nach (60) auch die Konstanz der Verhältnisse  $k_1'':k_1'$  und  $k_2'':k_2'$  fließt. In (71) sind die  $f$  nur intervallweise konstant und mit der Zusammensetzung des reagierenden Systems stark veränderlich. In zwei Systemen, in welchen die Reaktion  $A \rightleftharpoons B$  einerseits im Sinne  $A \rightarrow B$ , anderseits im Sinne  $B \rightarrow A$  verläuft, ist die Zusammensetzung eine ganz andere, und daher sind die  $f_A$  und  $f_B$  in den beiden Gleichungen (71) ganz verschieden. Ich kann daher  $k_1'$  und  $k_1''$  bzw.  $k_2'$  und  $k_2''$  mit Hilfe dieser  $f$  nicht in Beziehung bringen. Nur dann, wenn ich ein konstantes Medium wähle, werden  $f_A$  und  $f_B$  in den beiden Gleichungen identisch. Dann, und nur dann, folgen aus den beiden Gleichungen (71) die Beziehungen (69), die den Beziehungen (60) konform sind.

In die Gleichungen (68) und (71), die nur Variable enthalten, kann ich je zwei Konstante einführen, wenn ich die Zerlegung der Geschwindigkeitskoeffizienten nach van't Hoff vornehme. Alsdann bekomme ich für (68):

$$\left. \begin{aligned} \frac{da_B}{dt} &= k_M' k_{R_1}' a_A - k_M' k_{R_2}' a_B \\ \frac{da_A}{dt} &= k_M'' k_{R_2}'' a_B - k_M'' k_{R_1}'' a_A \end{aligned} \right\} \quad (72)$$

und für die Gleichungen (71):

$$\left. \begin{aligned} \frac{dc_B}{dt} &= k_M' k_{R_1}' \frac{f_A}{f_B} c_A - k_M' k_{R_2}' c_B \\ \frac{dc_A}{dt} &= k_M'' k_{R_2}'' \frac{f_B}{f_A} c_B - k_M'' k_{R_1}'' c_A \end{aligned} \right\} \quad (73)$$

Für  $R. G. = 0$  oder das Gleichgewicht folgt im Zusammenhang mit den Gleichungen mit unzerlegten Koeffizienten:

$$\frac{a_A}{a_B} = \frac{k_2'}{k_1'} = \frac{k_2''}{k_1''} = \frac{k_{R_2}'}{k_{R_1}'} = \frac{k_{R_2}''}{k_{R_1}''} = K_a. \quad (74)$$

Die Aktivitätsgleichungen (72) und (73) unterscheiden sich von den analogen Relationsgleichungen (58) und (65) dadurch, daß in letzteren bis auf  $t$ ,  $r$  und  $c$  alles konstant ist, während in ersteren nur die Koeffizienten  $k_R$  konstant sind. Insbesondere ist zu bemerken, daß auch die  $k_M$  variabel sind. Das muß so sein, weil die Reaktion in einem variablen Medium verläuft. Wie die  $f$  können wir aber auch die  $k_M$  intervallweise konstant setzen. In zwei Zeitversuchen mit verschiedener Reaktionsrichtung sind die Medien und damit auch die  $k_M$  andere. Diesem Um-



stand ist in (72) und (73) durch die beiden  $k_M$  ( $k_M'$  und  $k_M''$ ) Rechnung getragen.

Lassen wir unsere Reaktion in einem konstanten Medium verlaufen, d. h. wählen wir ein verdünntes System, so wird

$$k_M' = k_M'' = k_M = \text{konst.} \quad (75)$$

ferner werden die  $f$  konstant, und es resultieren die Beziehungen:

$$\frac{k_1''}{k_1'} = \frac{k_2''}{k_2'} = \frac{k_{R_1}''}{k_{R_1}'} = \frac{k_{R_2}''}{k_{R_2}'} = \frac{f_A}{f_B} = \sigma = \text{konst.} \quad (76)$$

Setzen wir das in die allgemeine Gleichung (73) ein, so bekommen wir die Beziehungen:

$$\left. \begin{aligned} k_1'' &= k_M k_{R_1}'' = k_1' \sigma = k_M k_{R_1}' \sigma = k_1 \\ \frac{k_2''}{\sigma} &= \frac{k_M k_{R_2}''}{\sigma} = k_2' = k_M k_{R_2}' = k_2 \end{aligned} \right\} \quad (77)$$

wo  $k_1$  und  $k_2$  die Koeffizienten der Gleichung (2) sind.

Unser K. A. M. G. (72) und (73) geht somit für verdünnte Systeme und ein konstantes Medium in die klassische Geschwindigkeitsgleichung über.

§ 5. **Die Geschwindigkeitskoeffizienten als Temperaturfunktion.** Wie die Gleichgewichtskonstanten, so sind auch die Geschwindigkeitskoeffizienten mit der Temperatur veränderlich. Der Guldbergsche Satz (3) im Zusammenhalt mit der Isochorengleichung (33) ist die Rahmenbedingung für die Geschwindigkeitskoeffizienten als Temperaturfunktion.

Aus den beiden Gleichungen (3) und (33) folgt für die klassischen Koeffizienten:

$$\frac{d \ln \frac{k_2}{k_1}}{dT} = \frac{Q}{RT^2}. \quad (78)$$

Setzen wir fürs erste  $Q$  konstant, so ergibt sich aus (78) durch Integration:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{Q}{RT} + J, \quad (79)$$

wo  $J$  eine Integrationskonstante ist.

Hieraus folgen für die Geschwindigkeitskoeffizienten der reziproken Reaktionen Gleichungen der Form:

$$\left. \begin{aligned} \ln k_1 &= -\frac{q_1}{RT} + i_1 + \varphi(T) \\ \ln k_2 &= -\frac{q_2}{RT} + i_2 + \varphi(T) \end{aligned} \right\} \quad (80)$$

wo:

$$\left. \begin{aligned} q_2 - q_1 &= Q \\ i_2 - i_1 &= J \end{aligned} \right\} \quad (81)$$

und  $\varphi(T)$  nach van 't Hoff<sup>23</sup> eine Konstante oder eine Temperaturfunktion ist, die für die beiden reziproken Reaktionen der Guldbergschen Kinetik gleich sein muß. Die Funktion  $\varphi(T)$  ist thermodynamisch unbestimmt. Auf ihre Bedeutung hat namentlich F. Auerbach<sup>24</sup> hingewiesen.

Wieder war es van 't Hoff<sup>25</sup>, welcher den Weg andeutete, der beschritten werden muß, um den einzelnen Größen in Gleichung (80) an den Leib zu rücken. Er sagt, daß das unbekannte Gesetz  $\ln k = f(T)$  wie beim Einfluß des Lösungsmittels denjenigen der Temperatur auf das Gleichgewicht als Konsequenz enthalten muß. „Voraussichtlich stellt sich demnach auch hier der Temperatureinfluß aus zwei Gliedern zusammen, die sich bei Behandlung des Einflusses vom Lösungsmittel trennen ließen und deren eines, verschieden wirkend auf die beiden das Gleichgewicht herbeiführenden reziproken Reaktionen, der Gleichgewichtsverschiebung entspricht, während das andere die reziproken, vielleicht sämtliche Reaktionen in gleicher Weise beeinflusst.“

Hieraus kann man schließen, daß van 't Hoff geneigt ist,  $\varphi(T) = \ln k_M$  zu setzen, indem er in seiner Gleichung (39) die Koeffizienten nach  $k_1 = k_{R_1} k_M$  und  $k_2 = k_{R_2} k_M$  zerlegt hat, wonach sich dann die  $\ln k_{R_i}$  Funktionen von  $q$  und  $i$  nach (80) ergeben würden. Deutlich ausgesprochen habe ich das aber bei van 't Hoff nicht finden können. Ferner enthält der oben zitierte Satz den Gedanken, daß der „kinetische Mediumkoeffizient“  $k_M$  vielleicht sämtliche Reaktionen in gleicher Weise beeinflusst, also von der „Reaktion“ unabhängig ist. Das entspricht der oben erwähnten Auffassung von J. N. Brönsted, die ähnlich früher schon M. Trautz<sup>26</sup> vertreten hat. Doch ist van 't Hoff, indem er das Wort „vielleicht“ gebraucht, vorsichtiger als die letzteren Forscher.

In den Gleichungen (80) ist nicht nur das  $\varphi(T)$ , sondern auch die  $q$  und  $i$  sind vom Solvens abhängig, weil die Wärmetönung  $Q$  in Gleichung (78) vom Solvens abhängig ist.

Der Einfluß des Lösungsmittels allein auf  $\varphi(T)$  ist zu erwarten, wenn wir zu den Relationsgesetzen übergehen. Als dann ist für die Reaktion  $A \rightleftharpoons B$ , beispielsweise in der Richtung  $A \rightarrow B$ :

<sup>23</sup> J. H. van 't Hoff, Etudes des dynamique chimique, Amsterdam 1884, S. 114.

<sup>24</sup> F. Auerbach, Z. Elektrochem. 11, 1905, S. 296 und 433. Vgl. ferner O. Sackur, Z. Elektrochem. 15, 1909, S. 865; M. Trautz, Z. Elektrochem. 15, 1909, S. 692, und Z. physikal. Chem. 68, 1910, S. 637; A. Berthoud, J. chim. phys. 10, 1912, S. 573; A. Skrabal, Monatsh. Chem. 37, 1916, S. 495, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 125, 1916, S. 495.

<sup>25</sup> J. H. van 't Hoff, Vorlesungen I, S. 227. <sup>26</sup> M. Trautz, Z. Elektrochem. 15, 1909, S. 693.

$$\frac{d \ln K_r}{dT} = \frac{d \ln \frac{k_2'}{k_1'}}{dT} = \frac{U}{RT^2}, \quad (82)$$

wo  $U$  als Wärmetönung der Bodenkörperreaktion vom Solvens unabhängig ist. (Siehe die Gleichungen 34 und 35.)

Integrieren wir (82), indem wir wieder fürs erste  $U$  als konstant annehmen, was für kleine Temperaturveränderungen einigermaßen zulässig ist, so erhalten wir:

$$\ln K_r = \ln \frac{k_2'}{k_1'} = -\frac{U}{RT} + J'. \quad (83)$$

Hieraus folgen für die Koeffizienten des K. R. M. G. Gleichungen der Form:

$$\left. \begin{aligned} \ln k_1' &= -\frac{u_1'}{RT} + i_1' + \varphi(T) \\ \ln k_2' &= -\frac{u_2'}{RT} + i_2' + \varphi(T) \end{aligned} \right\} \quad (84)$$

und die Beziehungen:

$$\left. \begin{aligned} u_2' - u_1' &= U \\ i_2' - i_1' &= J' \end{aligned} \right\} \quad (85)$$

wo aller Voraussicht nach nur mehr  $\varphi(T)$  vom Solvens abhängig ist. Denn nach (57) ist:

$$\left. \begin{aligned} \ln k_1' &= \ln k_{R_1}' + \ln k_M \\ \ln k_2' &= \ln k_{R_2}' + \ln k_M \end{aligned} \right\} \quad (86)$$

wo  $k_{R_1}'$  und  $k_{R_2}'$  nur von der „Reaktion“ abhängig, vom Solvens aber unabhängig sind, und stellen wir (86) den Gleichungen (84) gegenüber, so bekommen wir:

$$\left. \begin{aligned} \ln k_{R_1}' &= -\frac{u_1'}{RT} + i_1' \\ \ln k_{R_2}' &= -\frac{u_2'}{RT} + i_2' \\ \ln k_M &= \varphi(T) \end{aligned} \right\} \quad (87)$$

wo  $k_{R_1}'$  und  $k_{R_2}'$  nur Temperaturfunktionen,  $k_M$  aber eine Funktion der Temperatur und des Solvens ist.

Die Konstanten der Konzentrationsformel (80) und der Relationsformel (84) sind voneinander nicht unabhängig. Setzen wir nämlich den Wert der klassischen Koeffizienten nach (67) für die Reaktion  $A \rightarrow B$  in die Gleichung (80) ein, so bekommen wir:

$$\left. \begin{aligned} \ln k_{R_1}' + \ln \frac{s_B}{s_A} + \ln k_M &= -\frac{q_1}{RT} + i_1 + \varphi(T) \\ \ln k_{R_2}' + \ln k_M &= -\frac{q_2}{RT} + i_2 + \varphi(T) \end{aligned} \right\} \quad (88)$$



Führen wir nun für die Glieder links ihre Werte nach (87) ein, indem wir gleichzeitig  $\ln s_A$  und  $\ln s_B$  als Temperaturfunktion einsetzen und integrieren, so erhalten wir:

$$\left. \begin{aligned} -\frac{u_1'}{RT} + \frac{S_B}{RT} - \frac{S_A}{RT} + i_1' + J_B - J_A &= -\frac{q_1}{RT} + i_1 \\ -\frac{u_2'}{RT} + i_2' &= -\frac{q_2}{RT} + i_2 \end{aligned} \right\} \quad (89)$$

wo  $J_A$  und  $J_B$  Integrationskonstanten sind.

Hieraus folgt:

$$\left. \begin{aligned} i_1 &= i_1' + J_B - J_A \\ i_2 &= i_2' \end{aligned} \right\} \quad (90)$$

oder durch Subtraktion unter Berücksichtigung von (81) und (85):

$$J = J' + J_A - J_B \quad (91)$$

und:

$$\left. \begin{aligned} q_1 &= u_1' - S_B + S_A \\ q_2 &= u_2' \end{aligned} \right\} \quad (92)$$

oder durch Subtraktion:

$$Q = U + S_B - S_A \quad (93)$$

identisch mit (32).

Somit setzen sich die Größen der klassischen Gleichung (80) aus solchen zusammen, die nur von den reagierenden Stoffen bzw. ihren Bodenkörpern abhängen, und aus solchen, die von den reagierenden Stoffen und dem Medium (Solvens) abhängig sind.

Für den klassischen Koeffizienten  $k$  der Reaktion  $A \rightarrow B$  im verdünnten System gilt daher — wenn wir nunmehr die Wärmetönungen, die wir allgemein mit  $w$  bezeichnen wollen, als temperaturveränderlich hinstellen — die Gleichung:

$$\ln k = \int \frac{\Sigma w}{RT^2} dT + \Sigma i + \varphi(T), \quad (94)$$

wo unter den Wärmen  $w$  und den Konstanten  $i$  solche sind, die nur von den Reaktanten, und solche, die von den Reaktanten und dem Solvens abhängen, und wo  $\varphi(T)$  für die reziproken Reaktionen der Guldbergschen Kinetik identisch ist.

Daß dieses Temperatugesetz sich am einfachsten bei der gegenseitigen Umwandlung von optischen Antipoden ( $Q=0$  und  $U=0$ ,  $S_B=S_A$ ) gestalten muß, und daß daher diese Umwandlung das geeignetste Versuchsobjekt für die Erforschung der Funktion (94) vorstellt, hat bereits van 't Hoff<sup>27</sup> angedeutet.

<sup>27</sup> J. H. van 't Hoff, Vorlesungen I, S. 228.

In ähnlicher Weise verfährt man bei der Zerlegung der Koeffizienten des K. A. M. G. In dem allgemeinen Falle sind — bis auf  $k_R$  und die Größen, die mit  $k_R$  zusammenhängen — die Glieder der Gleichung nicht nur Temperaturfunktionen, sondern auch Mediumfunktionen, und da das Medium mit fortschreitender Reaktion als variabel angenommen wird, so sind die Koeffizienten — bei gewählter Temperatur — nicht mehr konstant.

§ 6. **Die Zwischenproduktreaktionen.** Bei dem Versuche, die hier dargelegten Gleichungen der chemischen Dynamik experimentell zu verifizieren, stößt man auf die größten Schwierigkeiten. Der Grund ist ein zweifacher.

Einmal setzt das Studium des Einflusses des Mediums oder Solvens voraus, daß in den verschiedenen Lösungsmitteln dieselbe Reaktion verläuft. Das wird aber im allgemeinen nicht der Fall sein. Vielmehr werden die Reaktanten mit den Molekeln des Solvens in Wechselwirkung treten, es werden sich „Solvate“ bilden, und dann liegen in den verschiedenen Lösungsmitteln verschiedene Reaktionen vor. Immerhin zeigt die relativ gute Konstanz der absoluten Gleichgewichtskonstante  $K_r$  in verschiedenen Solventien gegenüber den stark wechselnden Werten von  $K_c$  nach den Messungen von O. Dimroth, daß es Fälle gibt, in welchen die notwendige Voraussetzung wenigstens angenähert zutrifft.

Der zweite Grund ist der, daß wir bisher stillschweigend angenommen haben, daß die ins Auge gefaßte Reaktion zwischen den Molekelarten der Reaktionsgleichung, und nur zwischen letzteren statthat, d. h. wir haben angenommen, daß in dem reagierenden Gemisch nur die Molekelarten der Reaktionsgleichung an der Umsetzung sich beteiligen und daß neben den letzteren und den indifferenten Molekeln des Solvens keine anderen in Reaktion tretenden Molekelarten vorhanden sind. Mit anderen Worten: Wir haben vorausgesetzt, daß die von uns studierte Reaktion  $A \rightleftharpoons B$  nicht weiter zerlegbar, also eine „Urreaktion“ ist.

Es ist noch sehr fraglich, ob sich unter den natürlichen, der Beobachtung zugänglichen Reaktionen auch solche befinden, die tatsächlich „Urreaktionen“ sind. Die Mehrzahl der Reaktionen sind sicher „Zwischenproduktreaktionen“, d. h. Reaktionen, die sich durch „kinetische Analyse“ in eine Aufeinanderfolge von Urreaktionen zerlegen lassen. Dafür spricht vor allem die „Universalität des katalytischen Phänomens“.

Von den einfachen Reaktionen vom Typus  $A \rightleftharpoons B$ , den tautomeren Umwandlungen bzw. den Autorazemisierungen, deren Studium schon van 't Hoff für die Zwecke der Ermittlung des Temperaturnetzes der R. G. empfohlen hat, haben erst wieder vor kurzem F. O. Rice und J. J.

Sullivan<sup>28</sup> bzw. Th. Wagner-Jauregg<sup>29</sup> gezeigt, daß sie unkatalysiert, wenn überhaupt, so doch außerordentlich langsam verlaufen. Die langsamen Reaktionen der „reinen“ Stoffe sind wahrscheinlich immer noch „Spurenkatalysen“. Wenn der Katalysator „seine Leistungen auf dem Wege der Ermöglichung von Zwischenreaktionen vollbringt“<sup>30</sup>, so sind jene einfachen Reaktionen keine Urreaktionen, sondern „Zwischenstoffreaktionen“, die in eine Folge oder Kette von Urreaktionen zerlegbar sind.

In diesem Zusammenhang sei auch auf die allbekannten Versuche von H. B. Baker verwiesen, wonach viele Reaktionen ausbleiben, wenn die Reaktanten „bakertrocken“ sind, sowie auf die Erklärung der physikalischen Eigenschaften der bakertrockenen Substanzen durch das Ausbleiben der Einstellung von Gleichgewichten, die in den „gewöhnlich trockenen“ Stoffen rasch erreicht werden<sup>31</sup>.

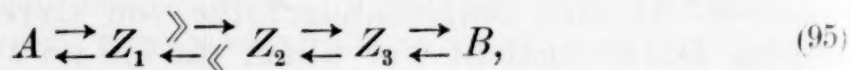
Diese „Spurenkatalysen“ können wohl kaum anders erklärt werden als durch die Annahme, daß der Spurenkatalysator mit dem reagierenden Stoffe in chemische Wechselwirkung tritt und also eine „neue Reaktionsbahn“ eröffnet.

Um so mehr kann das Medium oder Solvens neben seiner notwendigen Wirkung als „Mediumkatalysator“ auch als „Zwischenreaktionskatalysator“ an der Reaktion teilnehmen, d. h. die Reaktionsbahn bestimmen, wofür unter anderem die Beobachtungen von Th. M. Lowry<sup>32</sup> an der Mutarotation der Zuckerarten in verschiedenen reinen und gemischten Lösungsmitteln sprechen.

Die erste Aufgabe wäre daher, den „Reaktionsmechanismus“ der vorliegenden Reaktion zu ermitteln, d. h. die „Bruttoreaktion“ in die aufeinanderfolgenden „Urreaktionen“ zu zerlegen. Die zweite Aufgabe wäre, auf das derart erhaltene System von simultanen Urreaktionen die in § 4 dargelegten Gleichungen für den isothermen Verlauf anzuwenden, das System von simultanen Differentialgleichungen zu integrieren und die Integrale experimentell zu überprüfen.

Insoweit es sich um stabile Zwischenprodukte handelt, die man „fassen“ kann, wie z. B. die Estersäuren bei der Verseifung des Neutralesters einer mehrbasischen Säure, ist die erste Aufgabe nicht schwierig. Die Schwierigkeiten erwachsen aus dem Umstande, daß nach allen bisherigen Erfahrungen die chemischen Reaktionen über instabile Zwischenstoffe und Zwischenzustände verlaufen, die sich nicht fassen lassen und auf deren Durchschreitung man aus qualitativen Versuchen oder aus dem aufgefundenen Zeitgesetz schließen muß.

Beispielsweise wird unsere Reaktion  $A \rightleftharpoons B$  auf dem Wege zustande kommen können:



<sup>28</sup> F. O. Rice und J. J. Sullivan, Journ. Amer. Chem. Soc. 50, 1928, S. 3048.

<sup>29</sup> Th. Wagner-Jauregg, Monatsh. Chem. 53/54, Wegscheider-Festschrift 1929, S. 791, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 138, Suppl. 1929, S. 791. <sup>30</sup> A. Mittasch, Ber. D. chem. G. 59, 1926, S. 13. <sup>31</sup> Vgl. u. a. H. E. Armstrong, Nature 116, 1925, S. 537; G. N. Lewis, Journ. Amer. Chem. Soc. 45, 1923, S. 2836. <sup>32</sup> Vgl. die Zusammenfassung bei A. Skrabal, Österr. Chem. Zeitung [2] 32, 1929, S. 12.



wo  $Z_1, Z_2, Z_3$  die instabilen Zwischenprodukte sind, die aus  $A$  entweder direkt oder unter Mitwirkung eines Katalysators oder der Mediummoleküle sich bilden. Unsere „Bruttoreaktion“  $A \rightleftharpoons B$ , deren Verlauf wir etwa in der Richtung  $A \rightarrow B$  verfolgen wollen, haben wir nach (95) in vier Urreaktionen zerlegt. Wenn die Zwischenprodukte instabil sind, genügen sie der stöchiometrischen „Instabilitätsbedingung“:

$$c_{Z_1} + c_{Z_2} + c_{Z_3} \ll c_A + c_B \quad (96)$$

d. h. man kann den Reaktionsumsatz unter Vernachlässigung der Zwischenproduktskonzentration stöchiometrisch mit genügender Genauigkeit durch die Beziehungen (5) beschreiben.

Daher können die instabilen Zwischenprodukte bei der Beschreibung des Gleichgewichtes nach (5), (7) und (30) gemäß:

$$K_a = \frac{a_A}{a_B} = \frac{c_A}{c_B} \frac{f_A}{f_B} = \frac{(a-x)}{(b+x)} \frac{f_A}{f_B} \quad (97)$$

vernachlässigt werden. Das Gleichgewicht ist eben unabhängig von dem Wege, auf welchem es erreicht wurde.

Dagegen ist die Reaktionsgeschwindigkeit in hohem Maße von der Natur und Art der instabilen Zwischenprodukte abhängig, denn die R. G. wird durch den Reaktionsweg oder die Reaktionsbahn bestimmt. Letztere wird aber wieder durch die Katalysatoren bestimmt, so daß unser Problem auf das engste mit der Theorie der Katalyse verknüpft ist.

Hinsichtlich dieser Theorie will ich mich an eine Arbeit von R. Wegscheider<sup>33</sup> halten, die alle erdenklichen Fälle der homogenen Katalyse berücksichtigt, und die meines Erachtens bisher viel zu wenig gewürdigt worden ist.

Zur Klarmachung soll die Theorie an einem speziellen Beispiele, das auch Wegscheider betrachtet hat, dargelegt werden.

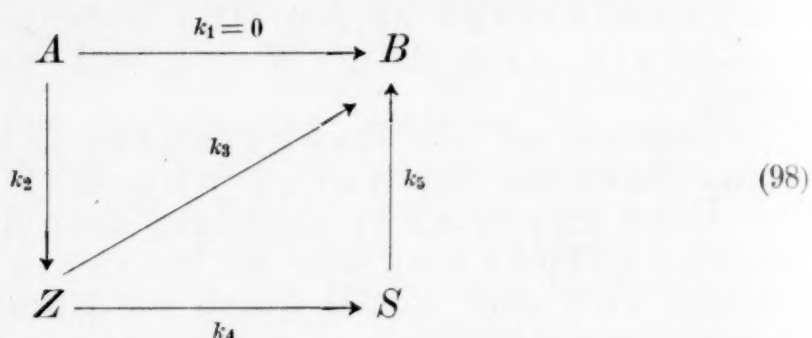
Die ins Auge gefaßte Reaktion  $A \rightarrow B$  sei die Umwandlung von Maleinsäure  $A$  in Fumarsäure  $B$ . Ihre Geschwindigkeit sei in einem gewählten Medium praktisch Null, also  $k_1 = 0$ . Durch Hinzufügung von  $HCl$  als Katalysator bildet sich aus Maleinsäure mit merklicher Geschwindigkeit Fumarsäure neben Chlorbernsteinsäure  $S$ . In der Nomenklatur der induzierten Reaktionen<sup>34</sup> kann man alsdann auch sagen: die Reaktion  $A \rightarrow S$  induziert die Reaktion  $A \rightarrow B$ .

<sup>33</sup> R. Wegscheider, Z. physikal. Chem. 34, 1900, S. 290; Monatsh. Chem. 27, 1900, S. 361, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 109, 1900, S. 361. <sup>34</sup> A. Skrabal, „Die induzierten Reaktionen“ in Sammlung Chemische Vorträge 13, Stuttgart 1908, S. 321.

Das Bemerkenswerte an dieser Reaktion ist, daß Chlorbernsteinsäure unter den gegebenen Verhältnissen nicht oder nicht merklich in Fumarsäure übergeht, so daß die Katalyse  $A \rightarrow B$  nicht auf dem Wege  $A \rightarrow S \rightarrow B$  zustande kommen kann.

Zur Erklärung dieser (und einer noch zu erwähnenden) Erscheinung nimmt Wegscheider an, daß der Stoff  $A$  auf dem Wege  $A \rightarrow S$  Zwischenzustände durchschreitet, darunter den „Zwischenzustand“  $Z$ , der sowohl — unter Mitwirkung von  $\text{HCl}$  — nach  $Z \rightarrow S$  als auch — ohne Mitwirkung von  $\text{HCl}$  — nach  $Z \rightarrow B$  zu reagieren vermag. Das wird verständlich, wenn man zu irgendeiner Modellvorstellung greift. Eine solche ist, daß sich die Doppelbindung der Maleinsäure, indem letztere  $\text{HCl}$  addiert, zunächst entsprechend aufrichten muß. In diesem Zustand  $Z$  kann die Maleinsäure aber nicht nur  $\text{HCl}$  addieren und Chlorbernsteinsäure bilden, sondern auch in Fumarsäure übergehen.

Sind die Reaktionsbedingungen derart, daß auch  $S \rightarrow B$  mit merklicher Geschwindigkeit verläuft, so haben wir folgendes zur Beschleunigung von  $A \rightarrow B$  führendes Schema:



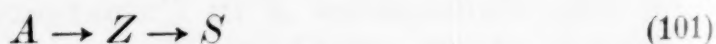
Je nach den relativen Werten der Koeffizienten sind verschiedene Sonderfälle möglich. Ist  $k_4 \gg k_3$ , so folgt die Reaktionsbahn:



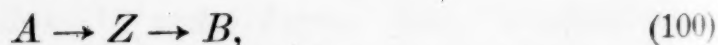
und für  $k_4 \ll k_3$ :



Ist  $k_5$  verschwindend klein, so ist für  $k_4 \gg k_3$  die Reaktionsbahn:

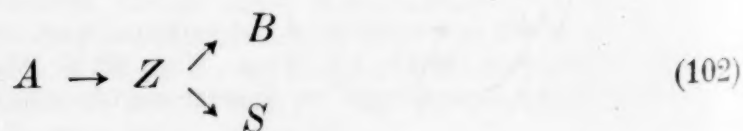


und für  $k_4 \ll k_3$ :



identisch mit (100).

Sind  $k_4$  und  $k_3$  von gleicher oder ähnlicher Größenordnung und  $k_5$  entsprechend klein, so folgt das Schema:



Im Falle (102) ergibt sich unter bestimmten, von Wegscheider näher dargelegten Bedingungen das konstante Umwandungsverhältnis:

$$\frac{c_B}{c_S} = \text{konst.} \quad (103)$$

als Anzeichen für das Statthaben einer Nebenwirkung.

Mit Ausnahme des Falles (101) führen alle Simultanreaktionen zur Bildung von Fumarsäure. Ist die stöchiometrische Instabilitätsbedingung:

$$c_Z + c_S \ll c_A + c_B \quad (104)$$

erfüllt, so liegt eine katalytische Beschleunigung der langsamen Reaktion  $A \rightarrow B$  durch HCl als Katalysator vor. Aus (104) folgt auch die (praktische) Konstanz der Katalysatorkonzentration. Die Beschleunigung der Reaktion  $A \rightarrow B$ , die nunmehr „Bruttoreaktion“ ist, erfolgt über die instabilen Zwischenprodukte Z und S.

Nach R. Wegscheider gibt es zwei der Natur nach verschiedene Zwischenprodukte oder Zwischenformen: Zwischenformen, die weder isolierbar noch in Lösung nachweisbar sind, und Zwischenformen, die gefaßt und nachgewiesen werden können.

„Isolierbar oder in Lösung nachweisbar scheinen Zwischenformen nur zu sein, wenn sie bestimmten Konstitutions- oder Konfigurationsformeln entsprechen“ (R. Wegscheider).

Wir wollen diese Zwischenformen als „Zwischensubstanzen“ bezeichnen, zum Unterschied von den nicht faßbaren „Zwischenzuständen“. In unserem Beispiel der Katalyse von  $A \rightarrow B$  ist S ein Zwischenstoff, Z ein Zwischenzustand.

„Katalysatoren, welche nur die Reaktionsbahnen, aber nicht den durchschnittlichen Zustand der Molekeln der Ausgangsstoffe ändern, wären zu sondern von solchen, welche auch die Beschaffenheit der nicht gerade in Reaktion befindlichen Molekeln verändern. Die Beeinflussung der durchschnittlichen Beschaffenheit sämtlicher Molekeln entspricht jenen Erscheinungen, welche als ‚Einfluß des Mediums‘ bekannt sind.“ (R. Wegscheider.)

Die Katalysatoren der ersten Gruppe sind „Zwischenreaktionskatalysatoren“. Sie bestimmen die Reaktionsbahn und damit das Reaktionsschema und die simultanen Differentialgleichungen der chemischen Kinetik. „Spurenkatalysatoren“ sind wahrscheinlich immer „Zwischenreaktionskatalysatoren“.

Die Katalysatoren der zweiten Art sind die „Mediumkatalysatoren“. Sie bestimmen den Wert von  $k_M$  in unseren Gleichungen in §§ 4 und 5. Die Mediumkatalysatoren sind in der Regel erst in entsprechend hoher Konzentration bzw. großer Menge wirksam.



Selbstredend können die Molekeln des Mediums und ihre Zwischenzustände auch an der Reaktionsbahn teilnehmen. Dann ist das Medium gleichzeitig Mediumkatalysator und Zwischenreaktionskatalysator. Das wäre nach der Theorie von Th. M. Lowry bei solchen prototropen Umwandlungen der Fall, bei welchen das Medium selbst Protongeber oder Protonennehmer bzw. beides ist.

In Kenntniss der Reaktionsbahn gehen wir nun daran, das System der simultanen Differentialgleichungen anzuschreiben. In der klassischen Kinetik setzt man die R. G. der Konzentration der reagierenden Stoffe (bzw. der entsprechenden Potenz) proportional. In der ins Auge gefaßten Reaktionsbahn (98) befinden sich aber neben den reagierenden Stoffen auch reagierende Zustände. Es herrscht wohl kaum ein Zweifel darüber, daß für die letzteren die gleichen Gesetze gelten müssen. Wie die Bildungsgeschwindigkeit von  $Z$  der Konzentration von  $A$  proportional ist, so werden die Bildungsgeschwindigkeiten von  $B$  und  $S$  der Konzentration der Molekeln vom Zustande  $Z$  proportional sein müssen.

Ferner ist nach der klassischen Kinetik jeder Teilvorgang reversibel, jeder Reaktion im homogenen System entspricht eine reziproke Reaktion. Wir haben daher in unserem Schema (98) die entgegengesetzt gerichteten Pfeile einzuzeichnen.

Die Simultanreaktionen (98) führen dann zu vier Gleichgewichten:  $A \rightleftharpoons Z$ ,  $Z \rightleftharpoons B$ ,  $Z \rightleftharpoons S$  und  $S \rightleftharpoons B$ . Die ersten drei Gleichgewichte, an welchen „Zustände“ teilhaben, entsprechen statistischen Gleichgewichten, das vierte einem wahren chemischen Gleichgewichte. Nach der Guldbergschen Kinetik ist letzteres genau so ein stationärer Zustand wie das statistische Gleichgewicht. Die vier Gleichgewichte vermitteln das Gleichgewicht  $A \rightleftharpoons B$ .

In gleicher Weise vermitteln die vier Gleichgewichte  $A \rightleftharpoons Z_1$ ,  $Z_1 \rightleftharpoons Z_2$ ,  $Z_2 \rightleftharpoons Z_3$  und  $Z_3 \rightleftharpoons B$  nach Schema (95) das Gleichgewicht  $A \rightleftharpoons B$ . Die instabilen Zwischenformen können sowohl „Zwischenzustände“ als auch „Zwischenstoffe“ sein, die Folgerungen sind die gleichen.

Die Durchrechnung der Reaktionen mit instabilen Zwischenformen auf Grund der simultanen Differentialgleichungen zeigt nun, daß nach ihrem kinetischen Verhalten die Zwischenformen zweierlei Art sein können: Instabile Zwischenformen, die sich zuerst mit den Ausgangsprodukten, und Zwischenprodukte, die sich zuerst mit den Endprodukten der Reaktion ins Gleichgewicht setzen. Die ersteren sollen als Arrheniussche Zwischenprodukte (A.Z.), die letzteren als van 't Hoffsche Zwischenprodukte (H.Z.) bezeichnet werden<sup>35</sup>.

<sup>35</sup> A. Skrabal, Monatsh. Chem. 51, 1929, S. 93, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien II b) 137, 1928, S. 1045.

Eine Zwischenform, die in der Richtung  $A \rightarrow B$  ein A.Z. ist, ist in der Richtung  $B \rightarrow A$  ein H.Z., und eine instabile Zwischenform, die in der Richtung  $A \rightarrow B$  ein H.Z. ist, ist in der Richtung  $B \rightarrow A$  ein A.Z.

Dieser Sachverhalt, der aus dem Integral der simultanen Differentialgleichungen folgt, ergibt sich einfacher auf Grund folgender Überlegungen.

Wir gehen von der Stufenfolge (95) aus. Sie führt zu vier (chemischen oder statistischen) Gleichgewichten. Die vier Gleichgewichte werden unter den gegebenen Bedingungen in der Regel durch einen verschiedenen Grad der Turbulenz gekennzeichnet sein. Der am wenigsten turbulente Teilvorgang wird als letzter das Gleichgewicht erreichen, die anderen werden ihm vorausseilen.

Angenommen, es sei  $Z_1 \rightleftharpoons Z_2$  das am wenigsten turbulente Gleichgewicht, und wir verfolgen die Reaktion  $A \rightleftharpoons B$  in der Richtung  $A \rightarrow B$ . Alsdann ergibt die Durchrechnung, daß sich das Gleichgewicht  $A \rightleftharpoons Z_1$  alsbald nach Beginn der Reaktion einstellt, während sich die Gleichgewichtsfolge  $Z_2 \rightleftharpoons Z_3 \rightleftharpoons B$  entweder gleichfalls zu Beginn der Reaktion, spätestens aber zu einem Zeitpunkt einstellt, wo sich die Reversibilität der Reaktion geltend macht.

Alsdann ist der Vorgang  $Z_1 \rightarrow Z_2$  geschwindigkeitsbestimmend, ihm ist das Gleichgewicht  $A \rightleftharpoons Z_1$  vorgelagert und die Gleichgewichtsfolge  $Z_2 \rightleftharpoons Z_3 \rightleftharpoons B$  nachgelagert. Für letztere können wir einfach  $Z_2 \rightleftharpoons B$  setzen, denn das Gleichgewicht ist, wie im Anschluß an Gleichung (97) gesagt wurde, vom Reaktionswege unabhängig. Ferner ist  $Z_1$  ein A.Z. und  $Z_2$  und  $Z_3$  sind H.Z.

In die Differentialgleichung der geschwindigkeitsbestimmenden Reaktion  $Z_1 \rightleftharpoons Z_2$ :

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1 c_{Z_1} - k_2 c_{Z_2} \quad (105)$$

haben wir dann die Gleichgewichtskonzentrationen:

$$\frac{c_{Z_1}}{c_A} = K_1 \quad \frac{c_{Z_2}}{c_B} = K_2 \quad (106)$$

einzusetzen und erhalten:

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1 K_1 c_A - k_2 K_2 c_B \quad (107)$$

Verfolgen wir die Reaktion in der Richtung  $B \rightarrow A$ , so ist  $Z_2 \rightarrow Z_1$  der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang. Ihm ist das Gleichgewicht  $B \rightleftharpoons Z_3 \rightleftharpoons Z_2$  bzw.  $B \rightleftharpoons Z_2$  vorgelagert und das

Gleichgewicht  $Z_1 \rightleftharpoons A$  nachgelagert. Die Zwischenformen  $Z_2$  und  $Z_3$  sind A.Z. und  $Z_1$  ist H.Z.

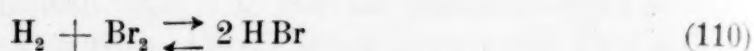
Setzen wir in die (klassische) Gleichung des geschwindigkeitsbestimmenden Vorganges:

$$\frac{dc_A}{dt} = k_2 c_{Z_2} - k_1 c_{Z_1} \quad (108)$$

die Beziehungen (106), so erhalten wir:

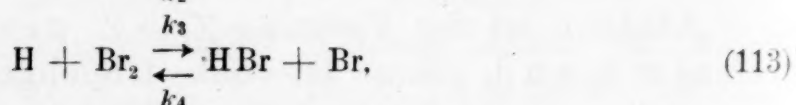
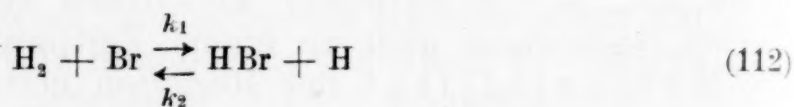
$$\frac{dc_A}{dt} = k_2 K_2 c_B - k_1 K_1 c_A. \quad (109)$$

Als Beispiel einer Reaktion mit vor- bzw. nachgelagertem Gleichgewicht sei die Bruttoreaktion:



angeführt.

Sie verläuft auf der Reaktionsbahn:



wo Br und H die instabilen Zwischenstufen sind. Das Gleichgewicht (111) stellt sich zuerst ein, die Reaktionen (112) und (113) sind geschwindigkeits- oder zeitbestimmend. Auf dieser Basis folgt das Zeitgesetz<sup>36</sup>:

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{2 \sqrt{K} (k_1 k_3 [H_2] [Br_2] - k_2 k_4 [HBr]^2) \sqrt{[Br_2]}}{k_3 [Br_2] + k_2 [HBr]}, \quad (114)$$

wo K die Gleichgewichtskonstante des Gleichgewichtes (111) ist. Die Zeitgleichung für den irreversiblen Vorgang erhält man, wenn man das zweite Glied im Rundklammerausdruck des Zählers von (114) vernachlässigt. Sie wurde in der bekannten Arbeit von M. Bodenstein und S. C. Lind<sup>37</sup> experimentell verifiziert.

Für die Reaktion in der Richtung  $2 HBr \rightarrow H_2 + Br_2$  würde folgen:

$$\frac{d[Br_2]}{dt} = \frac{\sqrt{K} (k_2 k_4 [HBr]^2 - k_1 k_3 [H_2] [Br_2]) \sqrt{[Br_2]}}{k_3 [Br_2] + k_2 [HBr]}, \quad (115)$$

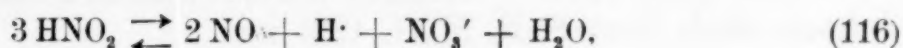
welche Geschwindigkeit Null ist, wenn  $[Br_2] = 0$ , d. h. wenn von reinem Bromwasserstoff ausgegangen wird. Die Bildung des Reaktionsproduktes  $Br_2$  beschleunigt die Reaktion autokatalytisch.

Diese Reaktion ist noch nicht gemessen. Einen ganz analogen Fall haben aber E. Abel und Mitarbeiter<sup>38</sup> untersucht. Er hat

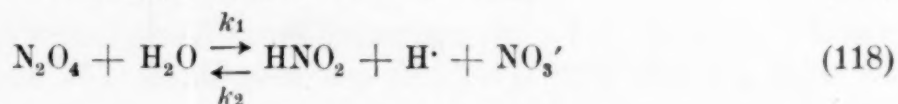
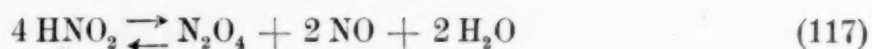
<sup>36</sup> A. Skrabal, Ann. Physik [4] 82, 1927, S. 138; 84, 1927, S. 624. <sup>37</sup> M. Bodenstein und S. C. Lind, Z. physikal. Chem. 57, 1905, S. 168. <sup>38</sup> E. Abel und Mitarbeiter (H. Schmid und S. Babad), Z. physikal. Chem. 132, 1928, S. 55; 134, 1928, S. 279; 136, 1928, S. 135, 419 und 430.



überdies den Vorteil der größeren Einfachheit und Durchsichtigkeit, was darauf zurückzuführen ist, daß hier nur eine Reaktion zeitbestimmend ist. Die Bruttoreaktion ist:



die auf dem Reaktionswege:



zustande kommt. Die Addition von (117) und (118) ergibt (116).

Der zeitbestimmende Vorgang ist (118), ihm ist das Gleichgewicht (117) vor- bzw. nachgelagert. Nach dem „Prinzip der Einfachheit der Reaktionsgleichungen“ — wie der von J. H. van 't Hoff<sup>39</sup> und W. Ostwald<sup>40</sup> aufgestellte Grundsatz von R. Wegscheider<sup>41</sup> benannt wird — sind die Urreaktionen immer sehr einfache Reaktionen. Die Reaktion (117) ist daher wahrscheinlich keine Urreaktion, sondern aus solchen zusammengesetzt. Das ist aber belanglos, weil nach (117) Gleichgewicht besteht und letzterer vom Reaktionswege unabhängig ist. Wir können daher die im Gleichgewichte befindlichen Urreaktionen zum Gleichgewichte (117) ebenso zusammenfassen, wie wir bei Reaktion (95) die Gleichgewichte  $\text{Z}_2 \rightleftharpoons \text{Z}_3 \rightleftharpoons \text{B}$  zu  $\text{Z}_2 \rightleftharpoons \text{B}$  zusammengefaßt haben. Reaktionssysteme, die sich im laufenden Gleichgewichte befinden, können daher durch „kinetische Analyse“ in ihre Urreaktionen im allgemeinen nicht aufgelöst werden.

In die zeitbestimmende Reaktion:

$$\frac{d[\text{NO}_3']}{dt} = k_1[\text{N}_2\text{O}_4] - k_2[\text{HNO}_2][\text{H} \cdot][\text{NO}_3'] \quad (119)$$

setzen wir für  $[\text{N}_2\text{O}_4]$  den laufenden Gleichgewichtswert und erhalten:

$$\frac{d[\text{NO}_3']}{dt} = k_1 K \frac{[\text{HNO}_2]^4}{[\text{NO}]^2} - k_2[\text{HNO}_2][\text{H} \cdot][\text{NO}_3'], \quad (120)$$

wo  $K$  die Gleichgewichtskonstante des vor- bzw. nachgelagerten Gleichgewichtes (117) ist.

Wie aus (120) ersichtlich, ist R. G. = 0, wenn  $[\text{HNO}_2] = 0$ . Der Verlauf der Reaktion (116) im Sinne von rechts nach links wird daher durch das Reaktionsprodukt, also autokatalytisch, beschleunigt.

Kehren wir zu unserer Zwischenstoffreaktion (95) zurück und wenden wir auf letztere das K. R. M. G. an, so haben wir im Falle der effektiven Reaktion  $A \rightarrow B$  für (105) gemäß (64) zu setzen:

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1' c_{\text{Z}_1} \frac{s_{\text{Z}_2}}{s_{\text{Z}_1}} - k_2' c_{\text{Z}_2}, \quad (121)$$

<sup>39</sup> J. H. van 't Hoff, Vorlesungen I, S. 196 und 197. <sup>40</sup> W. Ostwald, Lehrb. der allg. Chem., 2. Aufl. II, 2, Leipzig 1902, S. 239. <sup>41</sup> R. Wegscheider, Z. physikal. Chem. 39, 1902, S. 257; Monatsh. Chem. 22, 1901, S. 849, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 110, 1901, S. 849.

indem wir also auf den geschwindigkeitsbestimmenden Vorgang  $Z_1 \rightarrow Z_2$  das K. R. M. G. anwenden.

Die laufenden Gleichgewichtskonzentrationen  $c_{Z_1}$  und  $c_{Z_2}$  folgen nach dem S. R. M. G. (22) zu:

$$\left. \begin{aligned} K_{r_1} &= \frac{c_{Z_1}}{c_A} \frac{s_A}{s_{Z_1}} \\ K_{r_2} &= \frac{c_{Z_2}}{c_B} \frac{s_B}{s_{Z_2}} \end{aligned} \right\} \quad (122)$$

oder, wenn wir die Zwischenproduktkonzentrationen aus (122) in (121) einsetzen:

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1' K_{r_1} c_A \frac{s_{Z_2}}{s_A} - k_2' K_{r_2} c_B \frac{s_{Z_2}}{s_B}. \quad (123)$$

Das ist das gesuchte K. R. M. G. für die (monomolekulare) Zwischenproduktreaktion  $A \rightarrow B$ . Wie ersichtlich, geht in das Zeitgesetz die Löslichkeit jenes Zwischenproduktes ein, das sich in der zeitbestimmenden Reaktion bildet.

Für  $t = \infty$ , R. G. = 0 oder das Gleichgewicht wird aus (121):

$$\frac{c_{Z_1}}{c_{Z_2}} \frac{s_{Z_2}}{s_{Z_1}} = \frac{k_2'}{k_1'} = K_{r_0} \quad (124)$$

und aus (123):

$$\frac{c_A}{c_B} \frac{s_B}{s_A} = \frac{k_2'}{k_1'} \frac{K_{r_2}}{K_{r_1}} = K_{r_0} \frac{K_{r_2}}{K_{r_1}} = K_r, \quad (125)$$

wo  $K_r$  die Relationsgleichgewichtskonstante der Bruttoreaktion  $A \rightleftharpoons B$  und  $K_{r_0}$  die der geschwindigkeitsbestimmenden Reaktion  $Z_1 \rightleftharpoons Z_2$  ist.

In analoger Weise folgt für die effektive Reaktion  $B \rightarrow A$ :

$$\frac{dc_A}{dt} = k_2'' c_{Z_2} \frac{s_{Z_1}}{s_{Z_2}} - k_1'' c_{Z_1}, \quad (126)$$

indem nunmehr  $Z_2 \rightarrow Z_1$  zeitbestimmend ist, und unter Benutzung von (122):

$$\frac{dc_A}{dt} = k_2'' K_{r_2} c_B \frac{s_{Z_1}}{s_B} - k_1'' K_{r_1} c_A \frac{s_{Z_1}}{s_A}. \quad (127)$$

Für das Gleichgewicht folgt abermals (124) und (125), weil nach (52)

$$\frac{k_2''}{k_1''} = \frac{k_2'}{k_1'} = K_{r_0} \quad (128)$$

die Gleichgewichtskonstante der zeitbestimmenden Reaktion ist. Die Geschwindigkeitskoeffizienten der letzteren sind ferner gemäß (51) und (51 a) durch

$$\frac{k_1''}{k_1} = \frac{k_2''}{k_2'} = \frac{s_{Z_2}}{s_{Z_1}} \quad (129)$$

geregelt.

Die Geschwindigkeitskoeffizienten  $k_1'$ ,  $k_2'$ ,  $k_1''$ ,  $k_2''$  lassen sich wieder nach (57) zerlegen, wo jetzt  $k_M$  und die  $k_R$  sich auf die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion  $Z_1 \rightleftharpoons Z_2$  beziehen.

In den Geschwindigkeitsgleichungen (123) und (127) der Bruttovorgänge treten neben den Löslichkeiten  $s_A$  und  $s_B$  der Stoffe der Bruttoreaktion die Löslichkeiten  $s_{Z_2}$  bzw.  $s_{Z_1}$  der instabilen Zwischenprodukte der zeitbestimmenden Teilreaktion auf. In dieser Hinsicht unterscheidet sich das K. R. M. G. von dem S. R. M. G. (125).

Wenn das instabile Zwischenprodukt ein Zwischenstoff ist, so sind  $s_{Z_2}$  bzw.  $s_{Z_1}$  Größen, die der experimentellen Ermittlung — wenigstens grundsätzlich — zugänglich sind. Anders, wenn  $Z_2$  bzw.  $Z_1$  Zwischenzustände sind. Letztere lassen sich weder in Lösung, geschweige denn als Bodenkörper fassen, so daß  $s_{Z_2}$  bzw.  $s_{Z_1}$  nicht ermittelt werden kann. Immerhin haben diese Größen noch einen physikalischen Sinn, wenn wir uns den Zwischenzustand fixierbar denken. Jedenfalls sind die  $s_Z$  für Zwischenzustände in der Regel noch größer als für Zwischenstoffe, denn von mehreren, ineinander umwandelbaren Produkten besitzt das instabilste die größte Löslichkeit.

Wenn wir die Gleichung (123) der Zwischenproduktreaktion der Gleichung (64) der direkten Reaktion gegenüberstellen, verstehen wir einigermaßen, warum der Vorgang auf dem Umwege (95) rascher verläuft als auf dem direkten Wege  $A \rightleftharpoons B$ .

Vorausgesetzt, daß dieser Vorgang weitgehend abläuft, ist  $s_A > s_B$ , der Bruch  $s_B : s_A$  in (64) ist echt gebrochen und der Koeffizient  $k_1'$  ist — weil ein stabiler Stoff reagiert — klein, das Produkt aus beiden ist um so kleiner.

In dem K. R. M. G. (123) der Zwischenproduktreaktion (95) ist  $s_A < s_{Z_2}$ , das Verhältnis  $s_{Z_2} : s_A$  ist unecht gebrochen, das  $k_1'$  ist sehr groß, weil die instabile Form  $Z_1$  reagiert, das Produkt aus beiden Größen ist daher um so größer. Der „klassische Koeffizient“ von  $c_A$  in (123) wird daher größer sein können als der von  $c_A$  in (64), obwohl  $K_{r_1}$  echt gebrochen ist.

Erst wenn die Zwischenformen sehr instabil sind,  $K_{r_1}$  sehr klein geworden ist, fällt seine Kleinheit ins Gewicht.

Der Reaktionsweg über instabile, aber nicht allzu in-



stabile Zwischenformen wird also im allgemeinen der rascheste, von der Reaktion begangene sein.

Fehlt das vorgelagerte Gleichgewicht und damit das Glied  $K_{r_1}$ , ist also der erste Teilvorgang oder die Reaktion des Ausgangsstoffes  $A$  geschwindigkeitsbestimmend, so werden die  $k_1'$  der Zwischenformreaktion und der direkten von ungefähr gleicher Größenordnung sein können, als Multiplikand tritt aber im ersteren Falle der unechte Bruch  $s_Z:s_A$ , im letzteren Falle der echte Bruch  $s_B:s_A$  hinzu. Es wird also auch hier die Zwischenproduktreaktion rascher verlaufen als die direkte.

Das alles gilt selbst unter der Annahme, daß das  $k_M$  nur vom Medium abhängig und für alle Reaktionen (Teilreaktionen) gleich ist (J. N. Brönsted). Nehmen wir aber an, daß das Medium den durchschnittlichen Zustand aller Molekeln verändert, den der Molekeln instabiler Formen jedoch mehr als den stabiler Molekeln, d. h. machen wir die nicht unwahrscheinliche Annahme, daß das „rasche Medium“ die Gleichgewichte, an welchen instabile Formen teilnehmen, turbulenter macht als die anderen, so werden auch in Ansehung des Gliedes  $k_M$  die Zwischenproduktreaktionen rascher sein können als die direkten.

In ganz gleicher Weise verfahren wir mit der Zwischenproduktreaktion (95) bei Einführung der Aktivitäten. Je nach der effektiven Reaktion ( $A \rightarrow B$  bzw.  $B \rightarrow A$ ) haben wir für den zeitbestimmenden Vorgang die Gleichungen:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dc_B}{dt} &= k_1' c_{Z_1} \frac{f_{Z_1}}{f_{Z_2}} - k_2' c_{Z_2} \\ \frac{dc_A}{dt} &= k_2'' c_{Z_2} \frac{f_{Z_2}}{f_{Z_1}} - k_1'' c_{Z_1} \end{aligned} \right\} \quad (130)$$

und für die vor- bzw. nachgelagerten Gleichgewichte:

$$\left. \begin{aligned} K_{a_1} &= \frac{c_{Z_1}}{c_A} \frac{f_{Z_1}}{f_A} \\ K_{a_2} &= \frac{c_{Z_2}}{c_B} \frac{f_{Z_2}}{f_B} \end{aligned} \right\} \quad (131)$$

Das gibt für Zeitgleichungen der Bruttoreaktion:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dc_B}{dt} &= k_1' K_{a_1} c_A \frac{f_A}{f_{Z_2}} - k_2' K_{a_2} c_B \frac{f_B}{f_{Z_2}} \\ \frac{dc_A}{dt} &= k_2'' K_{a_2} c_B \frac{f_B}{f_{Z_1}} - k_1'' K_{a_1} c_A \frac{f_A}{f_{Z_1}} \end{aligned} \right\} \quad (132)$$

Wieder tritt in den Zeitgleichungen neben  $f_A$  und  $f_B$  der Aktivitätskoeffizient jenes Zwischenproduktes auf, das sich in der zeitbestimmenden Teilreaktion bildet.

Für  $t = \infty$  oder R. G. = 0 ist:

$$\frac{c_{Z_1}}{c_{Z_2}} \frac{f_{Z_1}}{f_{Z_2}} = \frac{k_2'}{k_1'} = \frac{k_2''}{k_1''} = K_{a_0} \quad (133)$$

die Konstante des S. A. M. G. für die zeitbestimmende Teilreaktion, und:

$$\frac{c_A}{c_B} \frac{f_A}{f_B} = \frac{k_2'}{k_1'} \frac{K_{a_2}}{K_{a_1}} = \frac{k_2''}{k_1''} \frac{K_{a_2}}{K_{a_1}} = K_{a_0} \frac{K_{a_2}}{K_{a_1}} = K_a \quad (134)$$

die Konstante des S. A. M. G. für die Bruttoreaktion.

Die Gleichungen sind ganz analog den des K. R. M. G., nur sind die Aktivitätskoeffizienten und die Geschwindigkeitskoeffizienten im allgemeinen variabel. Letztere zerlegen sich für die Reaktion  $A \rightarrow B$  nach:

$$\left. \begin{aligned} k_1' &= k_M' k_{R_1}' \\ k_2' &= k_M' k_{R_2}' \end{aligned} \right\} \quad (135)$$

und für die Reaktion  $B \rightarrow A$  nach:

$$\left. \begin{aligned} k_1'' &= k_M'' k_{R_1}'' \\ k_2'' &= k_M'' k_{R_2}'' \end{aligned} \right\} \quad (136)$$

wo  $k_M'$  bzw.  $k_M''$  mit der Zeit, d. h. mit fortschreitender Reaktion, veränderlich ist.

Aus diesen allgemein gültigen Gleichungen wird für ein „konstantes Medium“ oder für ein entsprechend verdünntes System:

$$k_M'' = k_M' = \text{konst.}, \quad (137)$$

ferner gilt für die Koeffizienten der zeitbestimmenden Reaktion:

$$\frac{k_2''}{k_2'} = \frac{k_1''}{k_1'} = \frac{k_{R_2}''}{k_{R_2}'} = \frac{k_{R_1}''}{k_{R_1}'} = \frac{f_{Z_1}}{f_{Z_2}} = \text{konst.} \quad (138)$$

und daher:

$$\left. \begin{aligned} k_2'' &= k_M'' k_{R_2}'' = k_M' k_{R_2}' \frac{f_{Z_1}}{f_{Z_2}} = \text{konst.} \\ k_1'' &= k_M'' k_{R_1}'' = k_M' k_{R_1}' \frac{f_{Z_1}}{f_{Z_2}} = \text{konst.} \end{aligned} \right\} \quad (139)$$

Setzen wir nunmehr (135) in die erste und (139) in die zweite Gleichung von (132), so erhält man:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dc_B}{dt} &= k_M' k_{R_1}' K_{a_1} c_A \frac{f_A}{f_{Z_2}} - k_M' k_{R_2}' K_{a_2} c_B \frac{f_B}{f_{Z_2}} \\ \frac{dc_A}{dt} &= k_M' k_{R_2}' K_{a_2} c_B \frac{f_B}{f_{Z_2}} - k_M' k_{R_1}' K_{a_1} c_A \frac{f_A}{f_{Z_2}} \end{aligned} \right\} \quad (140)$$

oder, wenn man die Konstanten vereinigt:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dc_B}{dt} &= k_1 c_A \frac{f_A}{f_{Z_2}} - k_2 c_B \frac{f_B}{f_{Z_2}} \\ \frac{dc_A}{dt} &= k_2 c_B \frac{f_B}{f_{Z_2}} - k_1 c_A \frac{f_A}{f_{Z_2}} \end{aligned} \right\} \quad (141)$$

Das ist aber die Gleichung von J. N. Brönsted. Die allgemeinen Gleichungen (132) gehen also für ein konstantes Medium, d. h. für einen konstanten kinetischen Mediumkoeffizienten und für konstante Aktivitätskoeffizienten in die Brönstedsche Gleichung über. Vereinigt man in (141) die konstanten Aktivitätskoeffizienten mit den Geschwindigkeitskoeffizienten, so wird (141) mit den klassischen Gleichungen (47) identisch. Das muß so sein, denn die klassischen Gleichungen gelten für ein konstantes Medium, das einen idealen Grenzfall vorstellt, in aller Strenge. Besonders bemerkenswert ist aber, daß das allgemeine K. A. M. G. einer Zwischenproduktreaktion für ein konstantes Medium in die Brönstedsche Gleichung übergeht.

Bei formaler Gleichheit haben aber unsere Gleichungen (141) einen anderen Sinn als die Brönstedsche Gleichung. In den Nennern unserer Gleichungen stehen die Aktivitätskoeffizienten  $f_{Z_2}$  bzw.  $f_{Z_1}$  der in der zeitbestimmenden Teilreaktion entstehenden Zwischenprodukte, in den Nennern der Brönstedschen Gleichung der Aktivitätskoeffizient  $f_X$  des „instabilen kritischen Komplexes“. Unsere Ableitung und Interpretation der Gleichungen (141) braucht diese hypothetischen Komplexe nicht, sie kennt nur instabile Zwischenprodukte, welche dem kinetischen Massenwirkungsgesetze unterliegen.

In unseren Gleichungen (141) ist das Glied  $1:f_{Z_2}$ , in der Brönstedschen Gleichung das Glied  $1:f_X$  den beiden reziproken Reaktionen gemeinsam, genau so, wie das van't Hoffsche Glied  $k_M$ , das den katalytischen Einfluß des Mediums repräsentiert, den beiden reziproken Reaktionen gemeinsam ist. Diese Übereinstimmung verleitet Brönsted dazu, in dem Faktor

$$\beta = \frac{1}{f_X} \quad (142)$$

das van't Hoffsche  $k_M$  zu sehen. „Wenn es sich aber um tiefergehende Änderungen des Lösungsmittels handelt“, so reicht das  $\beta$  nach (142) nach Brönsted nicht aus, sondern muß durch:

$$\beta = k_M \frac{1}{f_X} \quad (143)$$

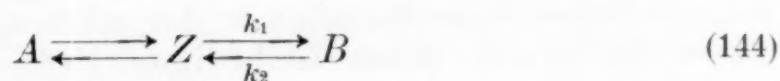
ersetzt werden.



Hiezu möchte ich bemerken, daß das  $\beta$  nach (142) darum nicht dem van 't Hoff'schen  $k_M$  entsprechen kann, weil letzteres als kinetische Größe in seiner Dimension die Zeit enthält, während das  $f_X$  als thermodynamische Größe zeitfrei ist. Gegen die Gleichsetzung von  $k_M$  und  $\beta$  nach (142) sprechen also dimensionelle Gründe.

Der Grund, warum das Glied  $1:f_Z$  bzw.  $1:f_X$  in beiden reziproken Reaktionen aufscheint, ist in folgendem gelegen: Wegen der stöchiometrischen Instabilitätsbedingung (96) läßt sich die R. G. der Zwischenproduktreaktion frei von den Konzentrationen der instabilen Zwischenformen darstellen. Der eminente Einfluß der instabilen Zwischenformen auf die R. G. wirkt sich in dem Aufscheinen von Geschwindigkeitskoeffizienten, Gleichgewichtskonstanten und Aktivitätskoeffizienten der Zwischenformen und ihrer Teilreaktionen in dem Zeitgesetze der Bruttoreaktion aus. Da aber aus letzterem für R. G. = 0 das Gleichgewicht der Bruttoreaktion hervorgeht und dieses nach (97) frei von den Aktivitätskoeffizienten der Zwischenformen ist, so muß, genau so wie das  $k_M$ , das ja im Gleichgewichte nicht aufscheinen darf, auch das Glied  $1:f_Z$  beiden reziproken Reaktionen gemeinsam sein.

In den effektiven Reaktionen entsprechenden Anteilen des Zeitgesetzes einer Zwischenproduktreaktion muß, neben dem Geschwindigkeitskoeffizienten, mindestens ein Glied enthalten sein, das sich auf eine instabile Zwischenform bezieht. Betrachten wir den einfachsten Fall einer Zwischenproduktreaktion mit nur einer instabilen Zwischenform:



so gilt, wenn  $Z \rightleftharpoons B$  zeitbestimmend ist, je nach der effektiven Reaktion für den geschwindigkeitsbestimmenden Vorgang:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dc_B}{dt} &= k_1' c_Z \frac{f_Z}{f_B} - k_2' c_B \\ \frac{dc_A}{dt} &= k_2'' c_B \frac{f_B}{f_Z} - k_1'' c_Z \end{aligned} \right\} \quad (145)$$

und für die Bruttoreaktion:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dc_B}{dt} &= k_1' K_{a1} c_A \frac{f_A}{f_B} - k_2'' c_B \\ \frac{dc_A}{dt} &= k_2'' c_B \frac{f_B}{f_Z} - k_1'' K_{a1} c_A \frac{f_A}{f_Z} \end{aligned} \right\} \quad (146)$$

wo  $K_{a1}$  die Aktivitätsgleichgewichtskonstante von  $A \rightleftharpoons Z$  ist.

In den effektiven Reaktionen entsprechenden Anteilen findet sich also entweder  $K_{a1}$  oder  $f_Z$  vor, welche beide auf die Zwischenform Bezug haben. Das ist immer der Fall, wenn die zeitbestimmende Reaktion zwischen einer Zwischenform und einem stabilen Stoff der Bruttoreaktion verläuft.

Verläuft hingegen die zeitbestimmende Reaktion zwischen zwei Zwischenformen, wie etwa in unserem Beispiele der

Reaktion (95) mit dem zeitbestimmenden Teilvorgang  $Z_1 \rightleftharpoons Z_2$ , so müssen in allen Gliedern der Zeitgleichung neben dem Geschwindigkeitskoeffizienten auch Gleichgewichtskonstante und Aktivitätskoeffizienten auftreten, die sich auf die instabilen Zwischenformen beziehen.

Allen unseren kinetischen Gleichungen liegt die Gleichung (48) zugrunde. Sie folgt aus der sinngemäß angeschriebenen klassischen Gleichung (47) durch Ersatz der Konzentrationen durch Relationen. Alle weiteren Gleichungen folgen aus dem Postulate (48) auf der Basis der klassischen Kinetik der Simultanreaktionen zwangsläufig.

§ 7. **Reaktionsgeschwindigkeit und Temperatur.** Nach Gleichung (107) setzt sich die Geschwindigkeitskonstante der Bruttoreaktion (95) etwa in der Richtung  $A \rightarrow B$ , welche Konstante mit  $\lambda_1$  bezeichnet sei, nach

$$\lambda_1 = k_1 K_1 \quad (147)$$

aus einer Geschwindigkeits- und einer Gleichgewichtskonstanten zusammen. Ich habe vorgeschlagen, solche zusammengesetzte kinetische Größen als „komplexkinetische“ zu bezeichnen<sup>42</sup>.

Der komplexkinetische Koeffizient  $\lambda_1$  enthält den Geschwindigkeitskoeffizienten  $k_1$  der zeitbestimmenden Urreaktion  $Z_1 \rightarrow Z_2$ . Nach allen bisherigen Erfahrungen sind die Urreaktionen einfache Reaktionen niedriger Ordnung. Das weiter oben erwähnte Prinzip bezieht sich auf die zeitbestimmenden Urreaktionen und wäre daher als das „Prinzip der Einfachheit der Urreaktionen“ zu bezeichnen.

Wenn die dem  $\lambda_1$  zugehörige Konzentrationsfunktion kompliziert ist, so ist dies ein Hinweis, daß  $\lambda_1$  komplexkinetisch ist, daß dem zeitbestimmenden einfachen Vorgang ein Gleichgewicht vorgelagert ist. Das führt zu hohen Ordnungen der Bruttoreaktion, häufig auch zu negativen oder gebrochenen Konzentrationskompetenzen. (Vgl. die Bruttoreaktionszeitgesetze 115 und 120.) In solchen Fällen kann mit größter Wahrscheinlichkeit auf vorgelagerte Gleichgewichte geschlossen werden. Umgekehrt darf man aber aus einfachen Zeitgesetzen der Bruttoreaktionen nicht ohne weiteres schließen, daß kein vorgelagertes Gleichgewicht vorliegt, denn letzteres kann ja auch einfacher Natur sein.

Im allgemeinen braucht der Exponent von  $K_1$  in (121) nicht 1 zu sein, er kann — selbstredend — negativ, aber auch 2, 3... und gebrochen sein (Gleichung 114), und ferner können in  $\lambda_1$  die Konstanten mehrerer vorgelagerter Gleichgewichte stecken.

<sup>42</sup> A. Skrabal, Monatsh. Chem. 37, 1916, S. 495, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 125, 1916, S. 495.

Nehmen wir etwa die Bruttoreaktion  $A + B \rightarrow C$  an. Reagiert das  $A$  über das sich rasch einstellende Gleichgewicht  $A \rightleftharpoons Z_1$ , so ist:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dc_C}{dt} &= k_1 c_{Z_1} c_B = k_1 K_1 c_A c_B \\ \lambda_1 &= k_1 K_1 \end{aligned} \right\} \quad (148)$$

reagiert aber auch  $B$  über das rasche Gleichgewicht  $B \rightleftharpoons Z_2$ , so wird:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dc_C}{dt} &= k_1 c_{Z_1} c_{Z_2} = k_1 K_1 K_2 c_A c_B \\ \lambda_1 &= k_1 K_1 K_2 \end{aligned} \right\} \quad (149)$$

und in dem Koeffizienten  $\lambda_1$  der Bruttoreaktion sind zwei Gleichgewichtskonstanten enthalten.

Der klassische Geschwindigkeitskoeffizient  $\lambda_1$  wird daher im allgemeinen von der Form sein:

$$\lambda_1 = k_1 K_1^n K_2^m \dots \quad (150)$$

wo  $n, m \dots$  positive, negative, ganze oder gebrochene ( $\frac{1}{2}, \frac{2}{3}, \frac{3}{2} \dots$ ) Zahlen sein können.

Logarithmieren wir (150), so folgt aus der Isochorengleichung und nach Gleichung (80):

$$\ln \lambda_1 = -\frac{n W_1}{RT} - \frac{m W_2}{RT} - \dots + n J_1 + m J_2 + \dots - \frac{q_1}{RT} + i_1 + \varphi(T), \quad (151)$$

wo  $W_1, W_2 \dots$  usw. die Wärmetönungen der vorgelagerten Gleichgewichte, welche Wärmen wir für erste wieder konstant gesetzt haben, und  $J_1, J_2 \dots$  die Integrationskonstanten der Isochorengleichungen sind. Alle diese Größen sind statischer Natur. Die anderen Größen  $q_1, i_1$  und  $\varphi(T)$  sind kinetische und beziehen sich auf den geschwindigkeitsbestimmenden Vorgang.

Die Einführung von Gleichgewichtskonstanten bzw. von Wärmetönungen vorgelagerter Gleichgewichte in die Geschwindigkeitskoeffizienten der Bruttoreaktion reicht auf S. Arrhenius<sup>43</sup> zurück. Er ging dabei von dem Gedanken aus, daß das starke Ansteigen von  $\lambda_1$  mit der Temperatur nicht auf den häufigeren Zusammenstoß der reagierenden Moleküle zurückgeführt werden könne, denn nach der kinetischen Gastheorie ändert sich bei gewöhnlicher Temperatur die Geschwindigkeit der Gasmoleküle nur um etwa  $\frac{1}{6}\%$  des Wertes bei einer Temperatursteigerung um  $1^\circ$ , während die Reaktionsgeschwindigkeit um etwa 10–15% zu-

<sup>43</sup> S. Arrhenius, Z. physikal. Chem. 4, 1889, S. 226.



nimmt. Eine ähnlich starke Temperaturabhängigkeit zeigen aber die Gleichgewichtskonstanten. „Könnte man nicht annehmen, daß auch die Reaktionsgeschwindigkeit davon herrührte, daß die wirklich reagierenden Körper durch die Temperatur stark zunehmen?“ Indem Arrhenius diese Frage im bejahenden Sinne beantwortet, nimmt er an, daß die „inaktiven“ Stoffe — d. h. die Stoffe der Bruttoreaktion — mit den wirklich reagierenden „aktiven“ Stoffen im chemischen Gleichgewichte sind. Das starke Ansteigen der Geschwindigkeit mit der Temperatur führt Arrhenius also darauf zurück, daß mit zunehmender Temperatur das chemische Gleichgewicht zwischen den inaktiven und aktiven Formen stark nach der Seite der letzteren verschoben wird, d. h. auf die hohen Werte von  $W_1$ ,  $W_2$ ... in unserer Formel (151).

Daß die Arrheniussche Theorie der Aktivierung oder der aktiven Moleküle nur so und nicht anders verstanden werden kann, geht auch aus den Darlegungen von van 't Hoff<sup>44</sup> hervor. Die starke Temperaturveränderlichkeit von  $\lambda_1$  führt Arrhenius auf die starke Temperaturveränderlichkeit von  $K_1$ ,  $K_2$ ... nach (150) zurück. Reaktionen, deren Geschwindigkeitskoeffizienten nach (147) bzw. (150) zusammengesetzt sind, verlaufen über ein A.Z., und ihrer geschwindigkeitsbestimmenden Urreaktion ist ein Gleichgewicht vorgelagert, das sich noch in der Vorperiode, d. h. ganz zu Anfang der gemessenen Bruttoreaktion einstellt und bis Ende der Reaktion eingestellt bleibt. Solche Reaktionen sind viel häufiger, als man gemeiniglich annimmt. Hieher gehören alle mit meßbarer Geschwindigkeit vor sich gehenden, wasserstoffion- bzw. hydroxylionempfindlichen Vorgänge, die in einer Pufferlösung verlaufen. Reaktionen, deren Zeitgesetz von der Form (114) und (120) ist, können kaum anders als mit Hilfe der A.Z. bzw. vorgelagerter Gleichgewichte gedeutet werden. Derartige Reaktionen ermöglichen es, Gleichgewichtskonstanten und Wärmetönungen auf rein kinetischem Wege, also aus Geschwindigkeitskoeffizienten, zu ermitteln<sup>45</sup>.

Die relative Häufigkeit der A.Z. bzw. vorgelagerter Gleichgewichte folgt auch aus der Theorie der Reaktionen mit instabilen Zwischenstufen<sup>46</sup>, denn selbst in dem Falle, daß die Zwischenproduktreaktion  $A \rightarrow B$  über kein A.Z., sondern über ein H.Z. erfolgt, tritt ein A.Z. bzw. ein vorgelagertes Gleichgewicht in Erscheinung, wenn die Reaktion  $B \rightarrow A$  gemessen wird.

S. Arrhenius hat den Fall vor Augen gehabt, daß der „aktive“ Stoff oder das A.Z. ein chemischer Stoff ist,

<sup>44</sup> J. H. van 't Hoff, Vorlesungen I, S. 230. <sup>45</sup> Vgl. u. a. A. Skrabal, Z. Elektrochem., 17, 1911, S. 665; A. Musil, Monatsh. Chem. 52, 1929, S. 192, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 138, 1929, S. 360. <sup>46</sup> A. Skrabal, Monatsh. Chem. 51, 1929, S. 93, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 137, 1928, S. 1045.

der sich mit einem oder mehreren Ausgangsstoffen der Bruttoreaktion im chemischen Gleichgewichte befindet. Nach den Darlegungen in § 6 kann aber auch das A.Z. einen aktiven Zustand einer reagierenden Molekel vorstellen und derart das vorgelagerte Gleichgewicht statistischer Natur sein. Das trifft z. B. für die aktiven Molekeln zu, von denen A. Eucken<sup>47</sup> sagt: „Weiterhin sei vorausgesetzt, daß zwischen den normalen und den aktiven Molekeln annähernd das normale thermische Gleichgewicht dauernd erhalten bleibe, was allerdings so viel besagt, daß der Verbrauch der aktivierten Molekeln durch die Reaktion relativ gering sein muß gegenüber ihrer Vernichtung durch gewöhnliche thermische Zusammenstöße mit anderen Molekeln.“ Durch den Nachsatz ist zum Ausdruck gebracht, daß sich die aktivierten Molekeln mit den inaktiven im statistischen thermischen Gleichgewichte befinden, und daß somit nicht die Bildung der aktiven Molekeln, sondern ihre Weiterreaktion geschwindigkeitsbestimmend ist. Tempoangebend ist immer der Vorgang, der von seinem Gleichgewichte, sei es nun ein chemisches oder statistisches, entfernt ist.

Bezeichnet  $c_a$  die Konzentration der aktiven Molekeln und  $c_i$  die der inaktiven, wo — wegen der Instabilitätsbedingung —  $c_a \ll c_i$ , so ist nach dem Boltzmannschen  $e$ -Satz:

$$\frac{c_a}{c_i} = e^{-\frac{W}{RT}}, \quad (152)$$

wo  $W$  die Aktivierungswärme ist, oder differenziert:

$$\frac{d \ln \frac{c_a}{c_i}}{dT} = -\frac{W}{RT^2}, \quad (153)$$

eine Gleichung, die von derselben Form (33) ist wie die für ein chemisches Gleichgewicht. Unsere Gleichung (150) und ihre Folgerung (151) gilt daher unabhängig davon, ob nun  $K_1, K_2, \dots$  die „Konstanten“ chemischer oder statistischer Gleichgewichte sind.

Kinetische Größen im chemischen Sinne sind in (150) bzw. (151)  $k_1$  bzw.  $q_1, i_1$  und  $\varphi(T)$ , und eine Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit — was für einer Arbeitshypothese (kinetische Gastheorie, Quantentheorie, Strahlungstheorie) sie sich auch bedienen mag — muß sich auf die Deutung dieser Größen erstrecken. Voraussetzung für die Entwicklung einer solchen Theorie ist die sichere Kenntnis der geschwindigkeitsbestimmenden Urreaktion. Von dieser Kenntnis ist man heute wohl noch in der Mehrzahl der Fälle entfernt.

<sup>47</sup> A. Eucken, Lehrb. der chem. Physik, Leipzig 1930, S. 614.

Stellen wir auch die Geschwindigkeitskonstante des K. R. M. G. der Zwischenproduktreaktion (95) als Temperaturfunktion dar, so haben wir in der Richtung  $A \rightarrow B$  nach (123):

$$\lambda_1' = k_1' K_{r1} \frac{s_{Z_2}}{s_A}. \quad (154)$$

Logarithmieren wir diese Gleichung, so haben wir für  $\ln k_1'$  die erste Gleichung in (84) zu setzen, deren Größen aber nunmehr auf den zeitbestimmenden Vorgang  $Z_1 \rightarrow Z_2$  Bezug haben, für  $\ln K_{r1}$  den Wert nach (35), wo  $U$  die Wärmetönung der Bodenkörperreaktion  $A \rightarrow Z_1$  ist, und  $\ln s_{Z_2}$  und  $\ln s_A$  als Funktion der Lösungswärmen (Verdampfungswärmen) anzuschreiben.

Das Ergebnis ist ein ähnliches wie beim K. C. M. G., nur ist die Zahl der Größen, die nicht kinetischer Natur sind, vermehrt. Kinetischer Natur sind wieder nur  $k_1'$  bzw.  $u_1'$ ,  $i_1'$  und  $\varphi(T)$ .

§ 8. Die Grenzen der Guldbergschen Kinetik. In § 2 wurde bereits angedeutet, daß die Guldbergsche Kinetik eine mögliche, aber keine notwendige Deutung der Erfahrungstatsachen ist.

Um das darzutun, gehen wir von der monomolekularen Gegenwirkung  $A \rightleftharpoons B$  aus, deren Geschwindigkeit nach Guldberg durch die Differentialgleichung:

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_B \quad (155)$$

gegeben ist. Für die Zwecke der experimentellen Überprüfung dieser Gleichung benutzen wir die stöchiometrischen Beziehungen (5) und (6) und erhalten für (155):

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a - x) - k_2 (b + x). \quad (156)$$

Der Wert von  $x$  für  $t = \infty$  oder R. G. = 0 sei  $x = \xi$ . Er folgt aus (156) zu:

$$\xi = \frac{k_1 a - k_2 b}{k_1 + k_2}. \quad (157)$$

Mit Benützung dieses Wertes können wir für (156) auch schreiben:

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2) (\xi - x) \quad (158)$$

oder integriert ( $x = 0$  für  $t = 0$ ):

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{\xi}{\xi - x}. \quad (159)$$



Wir bestimmen somit aus den Zeitversuchen nicht die einzelnen Geschwindigkeitskoeffizienten  $k_1$  und  $k_2$ , sondern nur ihre Summe:

$$k = k_1 + k_2 \quad (160)$$

und können daher aus makroskopischen kinetischen Messungen die Grundgleichung der Guldbergschen Kinetik:  $K = k_2 : k_1$  nicht überprüfen.

Das Experiment ergibt nur, daß  $k$  und  $K = C_A : C_B$ , wo  $C_A$  und  $C_B$  die Gleichgewichtskonzentrationen sind, konstant, d. h. unabhängig von den Anfangswerten  $a$  und  $b$  sind. Wir postulieren sodann:

$$\left. \begin{aligned} k &= k_1 + k_2 \\ K &= k_2 : k_1 \end{aligned} \right\} \quad (161)$$

Damit ist aber die Gleichung (155) nicht bewiesen, denn aus den experimentell gefundenen Konstanten  $k$  und  $K$  lassen sich immer zwei Konstanten  $k_1$  und  $k_2$  berechnen, welche mit den ersteren nach (161) verknüpft sind.

Dem könnte man entgegenhalten, daß man einen der Koeffizienten, z. B.  $k_1$ , aus der weitab vom Gleichgewichte verlaufenden Reaktion nach (155) unter Vernachlässigung des zweiten Gliedes ermitteln kann. Das derart berechnete  $k_1$  ist aber nur dann konstant, wenn  $k_1 \gg k_2$  oder  $k = k_1$  ist. Alsdann läßt sich der andere Koeffizient  $k_2$  auf kinetischem Wege nicht ermitteln, sondern nur aus der postulierten Gleichung  $K = k_2 : k_1$  berechnen, wenn man aus statischen Messungen (z. B. elektromotorischen) den Wert von  $K$  festgelegt hat. Aus den bisherigen kinetischen Messungen an monomolekularen Reaktionen erscheint die Guldbergsche Kinetik noch nicht erwiesen.

Richtiger als durch die Gleichung (159) lassen sich die Experimentalerfahrungen durch eine andere Gleichung beschreiben, die auch dem Umstand Rechnung trägt, daß wir im Experimente im allgemeinen nicht Umsatzvariable, sondern Stoffkonzentrationen messen. Alsdann nimmt die Gleichung (159) die Form an

$$k' = \frac{1}{t} \ln \frac{a - C_A}{c_A - C_A} \quad (162)$$

wenn wir  $a$  und  $b$  derart wählen, daß  $A \rightarrow B$  als effektive Reaktion verläuft. Diese Gleichung ist aber unter Berücksichtigung von (6) das Integral der ersten Gleichung von (163), während die zweite für die effektive Reaktion  $B \rightarrow A$  gilt:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dc_B}{dt} &= k' (c_A - C_A) \\ \frac{dc_A}{dt} &= k'' (c_B - C_B) \end{aligned} \right\} \quad (163)$$

Diese Gleichungen (163) sind der tatsächliche, hypothesenfreie Ausdruck der Experimentalerfahrungen.

In diesen Gleichungen ist  $C_A$  bzw.  $C_B$  die Gleichgewichtskonzentration. Sie ist von Reaktion zu Reaktion verschieden, aber innerhalb eines Zeitversuches, d. h. für festgelegte Werte von  $a$  und  $b$ , konstant. Die Differenz  $c_A - C_A$  bzw.  $c_B - C_B$  bedeutet dann diejenige Menge pro Volumseinheit von  $A$  bzw.  $B$ , welche tatsächlich in Reaktion tritt<sup>48</sup>. Nur derjenige Anteil von  $A$  reagiert, welcher über  $C_A$  gelegen ist. Die Reaktion  $A \rightarrow B$  verläuft dann, wenn  $c_A > C_A$ . Ist  $c_A = C_A$ , so geht keine Reaktion vor sich, ist  $c_A < C_A$ , so verläuft  $B \rightarrow A$ . Bezeichnen wir die Differenz  $c_A - C_A$  bzw.  $c_B - C_B$  als „effektive Konzentration“, so besagen die Gleichungen (163), daß die R. G. der effektiven Konzentration proportional ist. Der Verlauf der Reaktionen  $A \rightarrow B$  bzw.  $B \rightarrow A$  nach (163) führt zu keinem dynamischen, sondern zu einem ruhenden Gleichgewichte.

Man überzeugt sich leicht durch Rechnung, daß für  $k' = k'' = k_1 + k_2$  und  $C_A : C_B = k_2 : k_1$  die Gleichungen (163) in die Guldbergsche Gleichung (155) übergehen.

Der Guldbergschen Kinetik gegenübergestellt, haben die Gleichungen (163) zwei Umstände voraus: Erstens sind die Gleichungen (163) absolut hypothesenfrei, indem sie lediglich die Differentialgleichung des Erfahrungssatzes (162) darstellen, zweitens lassen sie als hypothesenfreie Darstellung der Erscheinungen den letzteren selbst den weitesten Spielraum.

Zeigt die Erfahrung, daß nach (163)  $k'' = k'$ , so können wir von der Reaktion  $A \rightleftharpoons B$  sagen, daß sie von beiden Seiten ihr Gleichgewicht gleich rasch erreicht, daß also das Gleichgewicht ein beiderseitiges ist. Für die Guldbergsche Kinetik ist das eine notwendige Forderung, denn nur für  $k'' = k'$  kann  $k'' = k' = k_1 + k_2$  sein. An der Gleichheit von  $k''$  und  $k'$  darf nach Guldberg auch ein Katalysator nichts ändern. Denn nur dann, wenn immer  $k'' = k'$  und damit  $k_1$  und  $k_2$  durch Katalyse proportional verändert werden, ist das Gleichgewicht vom Katalysator unabhängig, wie die Thermodynamik es verlangt.

Im Gegensatz zur Guldbergschen Kinetik lassen die Gleichungen (163) auch die Ungleichheit von  $k'$  und  $k''$  zu. Das Gleichgewicht  $A \rightleftharpoons B$  ist dann ein einseitiges, es wird von der einen Seite rascher erreicht als von der anderen. Von den beiden Koeffizienten  $k'$  und  $k''$  kann sogar der eine endlich, der andere Null sein, so daß das Gleichgewicht nur von der einen Seite erreicht wird. Damit ist auch implizite gesagt, daß durch Katalysatoren  $k'$  und

<sup>48</sup> Vgl. W. Ostwald, Journ. prakt. Chem. [2] 28, 1883, S. 452.

$k''$  im verschiedenen Ausmaße beschleunigt werden können, ja, daß sogar durch einen Katalysator die Reaktion  $A \rightarrow B$  beschleunigt, die andere  $B \rightarrow A$  unverändert bleiben oder verzögert werden kann. Schließlich brauchen  $k'$  und  $k''$  nach (163) gar nicht konstant zu sein, sie können mit fortschreitender Reaktion, d. h. mit Annäherung an das Gleichgewicht, z. B. kleiner werden. Alle diese Möglichkeiten lassen die Gleichungen (136) offen, ohne mit der Thermodynamik in Konflikt zu kommen.

Es wäre schließlich denkbar, daß die natürlichen Vorgänge gleichzeitig sowohl nach der Guldbergschen Gleichung (155) als auch nach den Gleichungen (163) vor sich gehen. Für den Verlauf der Reaktion in der Richtung  $A \rightarrow B$  würde dann gelten:

$$\frac{dc_B}{dt} = k'(c_A - C_A) + k_1 c_A - k_2 c_B \quad (164)$$

Man überzeugt sich sehr leicht durch Rechnung, daß auch dieser Ansatz dem Experimentalergebnis (162) genügt. Gleichgewicht würde dann eintreten, wenn  $c_A = C_A$  und  $k_1 c_A = k_2 c_A$  ist. Je nach den relativen Werten von  $k'$  und  $k_1 + k_2$  wäre dieses Gleichgewicht bald ein mehr ruhendes, bald ein mehr dynamisches.

Mit diesen Darlegungen will ich keineswegs die Guldbergsche Kinetik als verfehlt hinstellen, ich halte sie vielmehr in Ansehung der allgemeinen Erfahrungen für sehr wahrscheinlich. Ich bin aber der Ansicht, daß die Guldbergsche Kinetik möglicherweise einem Grenzwert entspricht, dem die chemischen Reaktionen in der Regel weitgehend nahekommen, oder — in Hinblick auf die Gleichung (164) — daß  $k'$  gegenüber  $k_1 + k_2$  sehr häufig verschwindend klein ist.

Für die Möglichkeit des Verlaufes der Reaktionen nach (163) bzw. (164) sprechen zwei Erscheinungen. Einmal die von E. Baur<sup>49</sup> und Mitarbeitern in den letzten Jahren studierten einseitigen Reaktionen, deren Gleichgewicht von der einen Seite rascher erreicht wird als von der anderen.

In Anlehnung an van 't Hoff<sup>50</sup> geben Baur und Mitarbeiter der Gleichung (155) folgende Form:

$$v = k_1(c_A - Kc_B) = k_1 \Delta, \quad (165)$$

wo  $v$  die Geschwindigkeit,  $K$  die Gleichgewichtskonstante und

$$\Delta = c_A - Kc_B \quad (166)$$

<sup>49</sup> E. Baur, Z. physikal. Chem. A. 140, 1929, S. 194. Weitere Literatur bei A. Skrabal, Z. physikal. Chem. B 3, 1929, S. 247. <sup>50</sup> J. H. van 't Hoff, Vorlesungen I, S. 183.



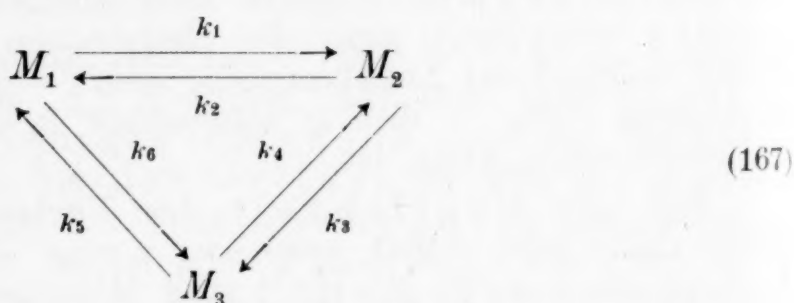
die „Entfernung vom Gleichgewichte“ bedeutet. Die Geschwindigkeit ist dieser Entfernung proportional.

Verläuft die Reaktion in der anderen Richtung, so ist  $\Delta$  und daher auch  $v$  negativ, der Proportionalitätsfaktor  $k_1$  soll aber nach Guldberg derselbe sein, d. h.  $v = k_1 \Delta$  ist die Gleichung einer Geraden — allgemein (für ein veränderliches  $k_1$ ) einer Kurve —, die für  $\Delta = 0$  durch den Ursprung des Koordinationskreuzes gehend in diesem keinen Unstetigkeitspunkt aufweisen darf.

E. Baur und Mitarbeiter finden aber bei den von ihnen untersuchten Reaktionen für  $\Delta = 0$  einen Knickpunkt und schließen hieraus, daß die betreffenden Reaktionen zu einem einseitigen Gleichgewichte führen, d. h. daß das Gleichgewicht von der einen Seite rascher erreicht wird als von der anderen.

Die von Baur und seinen Schülern untersuchten Reaktionen verlaufen vielfach in einem „variablen“ Medium. Bevor man aus diesen Arbeiten auf die Ungültigkeit der Guldbergschen Kinetik schließt, wäre vorher zu prüfen, ob sich die Erscheinungen nicht auf der Basis der Guldbergschen Kinetik mit Hilfe der Gleichungen in §§ 4 und 6 vorliegender Arbeit beschreiben lassen.

Die zweite Erscheinung, die jedoch mit den einseitigen Gleichgewichten im Zusammenhang steht, ist die der homogenen periodischen Reaktionen. Die Theorie läßt letztere u. a. für den geschlossenen Reaktionszyklus:



voraussehen. Bezeichnen  $U$ ,  $V$ ,  $W$  die Gleichgewichtskonzentrationen von  $M_1$ ,  $M_2$ ,  $M_3$ , so ist im Gleichgewichte:

$$\left. \begin{aligned}
 K_1 = \frac{V}{U} &= \frac{k_1 k_4 + k_1 k_5 + k_4 k_6}{k_2 k_4 + k_2 k_5 + k_3 k_5} \\
 K_2 = \frac{W}{V} &= \frac{k_1 k_3 + k_2 k_6 + k_3 k_6}{k_1 k_4 + k_1 k_5 + k_4 k_6} \\
 K_3 = \frac{U}{W} &= \frac{k_2 k_4 + k_2 k_5 + k_3 k_5}{k_1 k_3 + k_2 k_6 + k_3 k_6} = \frac{1}{K_1 K_2}
 \end{aligned} \right\} \quad (168)$$

Die Guldbergsche Kinetik verlangt nun, daß im simultanen Gleichgewichte die einzelnen Paare von Gegenwirkungen für sich allein im Gleich-

gewichte stehen. Das ist nach R. Wegscheider<sup>51</sup> nur dann der Fall, wenn

$$k_2 k_4 k_6 = k_1 k_3 k_5, \quad (169)$$

denn alsdann degenerieren die Gleichungen (168) zu:

$$\left. \begin{aligned} K_1 &= \frac{k_1}{k_2} & K_2 &= \frac{k_3}{k_4} \\ K_3 &= \frac{k_5}{k_6} = \frac{k_2 k_4}{k_1 k_3} = \frac{1}{K_1 K_2} \end{aligned} \right\} \quad (170)$$

in Übereinstimmung mit der Guldbergschen Kinetik.

Wenn aber die Beziehung (169) gilt, so kann der Reaktionsverlauf niemals periodisch sein<sup>52</sup>. Verläuft die Reaktion periodisch, so muß  $k_2 k_4 k_6$  von  $k_1 k_3 k_5$  verschieden sein. Alsdann führen die Reaktionen  $M_1 \rightleftharpoons M_2$ ,  $M_2 \rightleftharpoons M_3$  und  $M_3 \rightleftharpoons M_1$  zu einseitigen Gleichgewichten im Sinne obiger Darlegungen.

Die Bedingungen für das Auftreten des periodischen Ablaufes liegen am günstigsten, wenn  $k_2 = k_4 = k_6 = 0$ , wenn also die Einseitigkeit der drei Gleichgewichte eine vollkommene ist. Alsdann degenerieren die Gleichungen (168) zu:

$$\left. \begin{aligned} K_1 &= \frac{k_1}{k_3} & K_2 &= \frac{k_3}{k_5} \\ K_3 &= \frac{k_5}{k_1} = \frac{1}{K_1 K_2} \end{aligned} \right\} \quad (171)$$

Auch hier stellen sich die Gleichgewichtskonstanten als Quotienten zweier Geschwindigkeitskoeffizienten dar, doch gehören die letzteren keinem reziproken Reaktionspaare, sondern zyklischen Reaktionen an.

Periodische Reaktionen in homogenen Systemen sind nun in der Tat beobachtet worden, und zwar auch in verdünnten Lösungen. Vorausgesetzt, daß diese Reaktionen wirklich homogen und nicht „mikroheterogen“ sind, würde ihr periodischer Ablauf für die Existenz einseitiger Gleichgewichte und damit gegen die Allgemeingültigkeit der Guldbergschen Kinetik sprechen.

Weder die einseitigen noch die periodischen Reaktionen sind heute derarterforscht, daß man sie gegen die Allgemeingültigkeit der Guldbergschen Kinetik ins Feld führen könnte. Immerhin kann man sie als Indizienbeweise gelten lassen.

<sup>51</sup> R. Wegscheider, Z. physikal. Chem. 39, 1902, S. 266; Monatsh. Chem. 22, 1901, S. 849, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 110, 1901, S. 849. <sup>52</sup> A. Skrabal, Z. physikal. Chem. B 6, 1930, S. 332.

Die in § 4 durch Relativierung der Konzentration durchgeführte Verallgemeinerung der kinetischen Gleichungen ist von der Guldbergschen Kinetik unabhängig, indem sie ebensogut wie an der Guldbergschen Gleichung (155) auch an den hypothesenfreien Gleichungen (163) vorgenommen werden kann.

Führen wir z. B. in die erste der Gleichungen (163) die Relationen ein, so erhalten wir:

$$\frac{dr_B}{dt} = k'(r_A - R_A), \quad (172)$$

wo  $R_A$  die Gleichgewichtsrelation von  $A$  unter den gewählten Versuchsbedingungen bedeutet. Reaktionsstillstand oder Gleichgewicht tritt ein, wenn  $r_A = R_A = \text{konstant}$  geworden ist.

Führen wir in das K. R. M. G. (172) die Definitionsgleichungen (14) ein, so bekommen wir:

$$\frac{dc_B}{dt} = -\frac{dc_A}{dt} = k' \left( c_A \frac{s_B}{s_A} - C_A \frac{s_B}{s_A} \right), \quad (173)$$

welche Gleichung wir statt (172) in der kinetischen Praxis verwenden. Die R. G. ist nach (173) Null, wenn  $c_A = C_A$  geworden ist. Das muß so sein, denn für ein konstantes Medium ist für  $r_A = R_A$  auch  $c_A = C_A$ .

Soll aus (173) für R. G. = 0 das S. R. M. G. hervorgehen, so müssen wir dem Umstand Rechnung tragen, daß der Wert von  $C_A$  nach

$$\frac{C_A}{s_A} = K_r \frac{C_B}{s_B} \quad (174)$$

geregelt ist. Das gibt in (173) eingesetzt:

$$\frac{dc_B}{dt} = k' \left( c_A \frac{s_B}{s_A} - K_r C_B \right) \quad (175)$$

und für das Gleichgewicht:

$$\frac{c_A}{s_A} = K_r \frac{C_B}{s_B} = \frac{C_A}{s_A} \quad (176)$$

Die Konstante  $k'$  der Gleichungen (172) bzw. (175) ist eine rein kinetische Größe und entspricht dem Gliede  $k_M$  in § 4. Das auf die „Reaktion“  $A \rightarrow B$  bezughabende Glied  $k_R$  fällt weg, da den Forderungen der Thermodynamik allein durch die Größen  $R_A$  bzw.  $K_r$  Rechnung getragen ist.



Für den irreversiblen Vorgang  $A \rightarrow B$  werden (172) mit (48) und (175) mit (64) gleich. Das muß so sein, denn der Unterschied zwischen der Guldbergschen Kinetik und der der Gleichungen (163) wirkt sich erst bei den von der Thermodynamik geforderten reversiblen Reaktionen aus.

In gleicher Weise wie die Relationen lassen sich die Aktivitäten in die Gleichungen (163) einführen.

### Zusammenfassung.

Die „klassischen Gesetze der chemischen Mechanik“ sind der Verteilungssatz und das statische und kinetische Massenwirkungsgesetz. Sie enthalten die Konzentration bzw. die letztere und die Zeit als variable Größen.

Bezeichnen  $c'$  und  $c''$  die Konzentrationen eines Stoffes in zwei aneinander grenzenden Phasen, so ist im Verteilungsgleichgewicht:

$$\frac{c'}{c''} = z, \quad (1)$$

wo  $z$  der Verteilungskoeffizient ist. Die mathematischen Ausdrücke für das statische bzw. kinetische Massenwirkungsgesetz, an der monomolekularen Reaktion  $A \rightleftharpoons B$  exemplifiziert, lauten:

$$\frac{c_A}{c_B} = K_c \quad (2)$$

beziehungsweise:

$$\frac{-dc_A}{dt} = \frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_B, \quad (3)$$

wo  $K_c$  die Gleichgewichtskonstante,  $k_1$  und  $k_2$  die Geschwindigkeitskoeffizienten sind.

Von den „klassischen Konstanten“ ist  $z$  von der Dimension einer reinen Zahl. In die Dimensionen der anderen Konstanten geht im allgemeinen (d. h. für eine Reaktion beliebiger Ordnung) die Konzentration, in die der Geschwindigkeitskoeffizienten überdies die Zeit ein.

Die klassischen Gesetze sind „Grenzgesetze“, die für ein bestimmtes „konstantes Medium“ gelten, womit implizite gesagt ist, daß sie sich auf „verdünnte Systeme“ beziehen, denn nur in letzteren ändert sich das Medium mit dem Umsatze nicht. Für ein bestimmtes konstantes Medium haben  $z$ ,  $K_c$ ,  $k_1$  und  $k_2$  bei gegebener Temperatur einen bestimmten konstanten Wert.

In vorliegender Arbeit wird der kürzeste Weg aufgezeigt, der zur Verallgemeinerung der klassi-

schen Gesetze führt. Er leitet von den Gesetzen für ein bestimmtes konstantes Medium über die Gesetze für ein beliebiges konstantes Medium zu den Gesetzen für ein beliebiges variables Medium.

Den ersten Schritt auf diesem Wege hat — was zunächst die Gleichgewichtssätze (1) und (2) anlangt — vor mehr als drei Dezennien J. H. van 't Hoff<sup>53</sup> getan, indem er an Stelle der Konzentration die „Konzentration relativ zur Sättigungskonzentration“ in die Gleichungen (1) und (2) einsetzte. Es empfiehlt sich, für diese relative Konzentration einen eigenen Namen einzuführen. Sie sei als „Relation“ bezeichnet. Wir haben somit für die Relation die Definitionsgleichung:

$$r = \frac{c}{s}, \quad (4)$$

wo  $s$  die Sättigungskonzentration bedeutet.

Alsdann nimmt der Verteilungssatz die Form:

$$\frac{r'}{r''} = 1 \quad (5)$$

und das statische Massenwirkungsgesetz die Gestalt an:

$$\frac{r_A}{r_B} = K_r. \quad (6)$$

Nach (5) sind im Gleichgewichte die Relationen eines Stoffes in den aneinandergrenzenden Phasen alle untereinander gleich. Voraussetzung ist nur, daß die aneinandergrenzenden Phasen konstante Medien sind. Das ist immer der Fall, wenn wir mit schwerlöslichen bzw. wenig flüchtigen Stoffen operieren, deren Lösungen also immer verdünnte Systeme vorstellen.

Die Gleichung (6) ist das statische Relationsmassenwirkungsgesetz. Der Wert seiner Konstante  $K_r$  ist vom Medium unabhängig, er ist also für Lösungen in Wasser, Benzol, Chloroform usw. derselbe wie für die Dampfphase. Für die Temperaturveränderlichkeit von  $K_r$  ist die Wärmetönung der Bodenkörperreaktion maßgebend.

Den zweiten Schritt hat G. N. Lewis<sup>54</sup> getan, indem er für die Konzentration die (relative) „Aktivität“ einführte. Die Beziehung zwischen diesen beiden Größen regelt sich nach:

$$a = cf, \quad (7)$$

wo  $f$  der „Aktivitätskoeffizient“ ist.

<sup>53</sup> J. H. van 't Hoff, Vorlesungen über theoret. und physikal. Chem., Braunschweig 1898. <sup>54</sup> G. N. Lewis, Z. physikal. Chem. 61, 1907, S. 129.

Alsdann lautet der Verteilungssatz:

$$\frac{a'}{a''} = 1 \quad (8)$$

und das statische Massenwirkungsgesetz:

$$\frac{a_A}{a_B} = K_a. \quad (9)$$

Letztere Gesetze gelten auch für ein beliebiges variables Medium, doch sind alsdann die Aktivitätskoeffizienten nicht mehr konstant, sondern mit dem Reaktionsumsatze veränderlich.

Unabhängig von der Reaktionsordnung sind  $K_r$  und  $K_a$  von der Dimension einer reinen Zahl. Die Dimensionen der Konstanten vereinfachen sich also, wenn man in die klassischen Gesetze für die Konzentration die Relation bzw. Aktivität einführt. Da letztere relative Größen sind, so ist dargetan, daß sich die klassischen Gleichgewichtsgesetze durch Relativierung der Konzentration verallgemeinern lassen.

Schwierigkeiten bereitete bisher die Verallgemeinerung des klassischen Geschwindigkeitsgesetzes.

Auch hier hat van 't Hoff den ersten Versuch gemacht, indem er für die Gleichung (3) anscrieb:

$$-\frac{dc_A}{dt} = \frac{dc_B}{dt} = k_1 r_A - k_2 r_B. \quad (10)$$

Nach diesem Ansatz sind die Koeffizienten  $k_1$  und  $k_2$  von der Dimension Konzentration/Zeit, während die Koeffizienten nach (3) von der Dimension einer reziproken Zeit sind. Gegen die bei der Verallgemeinerung der Gleichgewichtsgesetze gemachten Erfahrungen wäre also die Dimension der Konstanten von (10) weniger einfach als die der Konstanten in (3).

Der Grund hiefür ist darin gelegen, daß van 't Hoff nur die Konzentrationen auf der rechten Seite der klassischen Gleichungen (3) durch Relationen ersetzt, auf der linken Seite aber die Konzentration als Zeitableitungen stehen läßt. Bei der Verallgemeinerung der Zeitgesetze sind aber wie bei der der Gleichgewichtsgesetze alle Konzentrationen durch relative Größen zu ersetzen.

Alsdann erhebt sich in Ansehung der Ungleichung:

$$\frac{-dr_A}{dt} \neq \frac{dr_B}{dt} \quad (11)$$

die Frage, welche der beiden Zeitableitungen dem Ausdrucke  $(k_1 r_A - k_2 r_B)$  gleichzusetzen ist.



Hier hilft folgende Überlegung: Die Gleichgewichtsreaktion  $A \rightleftharpoons B$  verläuft notwendig im Sinne  $A \rightarrow B$ , wenn wir von einem System ausgehen, das nur  $A$  und kein  $B$  enthält. Neben  $A \rightarrow B$  werden aber grundsätzlich auch die Nebenreaktionen  $A \rightarrow C$ ,  $A \rightarrow D$  usw. verlaufen, so daß die Geschwindigkeit von  $A \rightarrow B$  nicht durch die zeitliche Abnahme von  $A$ , sondern durch die Zunahme von  $B$  gegeben ist. Im allgemeinen ist also die Reaktionsgeschwindigkeit einer bestimmten, ins Auge gefaßten Reaktion durch die zeitliche Zunahme der Reaktionsprodukte definiert.

Wir haben daher für die klassische Gleichung (10) zu setzen:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dr_B}{dt} &= k_1' r_A - k_2' r_B \\ \frac{dr_A}{dt} &= k_2'' r_B - k_1'' r_A \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

wo die erste Gleichung für die in der Richtung  $A \rightarrow B$ , die zweite für die in der Richtung  $B \rightarrow A$  verlaufende Reaktion gilt.

Verläuft nur die Reaktion  $A \rightleftharpoons B$ , so sind die zeitlichen Veränderungen der Relationen der beiden Stoffe nach:

$$\frac{-dr_A}{dt} = \frac{s_B}{s_A} \frac{dr_B}{dt} \quad (13)$$

geregelt.

In der Praxis der chemischen Kinetik operiert man nicht mit Relationen, sondern mit Konzentrationen, weil nur letztere miteinander stöchiometrisch verknüpft sind. Führen wir in (12) unter Benützung der Definitionsgleichung (4) die Konzentrationen wieder ein, so erhalten wir:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dc_B}{dt} &= k_1' \frac{s_B}{s_A} c_A - k_2' c_B \\ \frac{dc_A}{dt} &= k_2'' \frac{s_A}{s_B} c_B - k_1'' c_A \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

Die Gleichungen gelten für ein beliebiges konstantes Medium. Für ein variables, mit dem Reaktionsumsatze veränderliches Medium sind die analog gebauten Gleichungen:

$$\left. \begin{aligned} \frac{da_B}{dt} &= k_1' a_A - k_2' a_B \\ \frac{da_A}{dt} &= k_2'' a_B - k_1'' a_A \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

beziehungsweise:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dc_B}{dt} &= k_1' \frac{f_A}{f_B} c_A - k_2' c_B \\ \frac{dc_A}{dt} &= k_2'' \frac{f_B}{f_A} c_B - k_1'' c_A \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

zu benutzen, wo — zum Unterschied von  $s_A$  und  $s_B$  in (12), (13) und (14) —  $f_A$  und  $f_B$  im allgemeinen mit dem Reaktionsfortschritte veränderlich sind.

In den Relations- bzw. Aktivitätsgeschwindigkeitsgleichungen (12) bzw. (15) sind die Koeffizienten unabhängig von der Reaktionsordnung immer von der Dimension einer reziproken Zeit. Wie die Gleichgewichtskonstanten, so werden auch die Geschwindigkeitskoeffizienten durch die Relativierung der Konzentration in ihrer Dimension vereinfacht und vereinheitlicht.

Zwischen den Gleichgewichtskonstanten  $K_r$  bzw.  $K_a$  und den Geschwindigkeitskoeffizienten in (12) und (15) besteht aber ein wesentlicher Unterschied. Während die ersteren nur von der „Reaktion“ abhängig und vom Solvens bzw. Medium unabhängig sind, sind letztere sowohl von der Reaktion als auch vom Medium abhängig. Man kann daher mit van't Hoff die Geschwindigkeitskoeffizienten nach

$$k = k_M k_R \quad (17)$$

zerlegen, wo die „absoluten Geschwindigkeitskoeffizienten“  $k_R$  nur von der Reaktion, die „kinetischen Mediumkoeffizienten“  $k_M$  überdies auch vom Medium abhängig sind. Die letzteren sind die eigentlichen kinetischen Größen, in deren Dimension die Zeit eingeht. Bei gegebenem Medium sind die  $k_M$  für reziproke Reaktionen einander gleich. Bei der Darstellung der Gleichgewichtskonstante als Quotient zweier reziproker Geschwindigkeitskoeffizienten fallen die  $k_M$  heraus, sie beeinflussen daher die Geschwindigkeit, nicht aber das Gleichgewicht.

Die Gegenüberstellung von (16) und (3) ergibt, daß die klassischen Koeffizienten im allgemeinen variabel sind, nur für konstante  $f_A$  und  $f_B$  und für ein konstantes  $k_M$ , d. h. für den Grenzfall verdünnter Systeme, werden sie konstant. Dann, und nur dann, folgt aus (16) und (3) für die klassischen Koeffizienten:

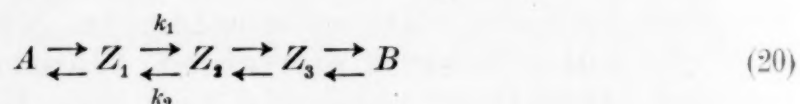
$$\left. \begin{aligned} k_1 &= k_1' \frac{f_A}{f_B} = k_1'' = \text{konst.} \\ k_2 &= k_2'' \frac{f_B}{f_A} = k_2' = \text{konst.} \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

Bisher wurde angenommen, daß die Reaktion  $A \rightleftharpoons B$  direkt verläuft. Die überwiegende Mehrzahl der natürlichen chemischen Vorgänge sind aber sicher „Zwischenproduktreaktionen“, die über eine Reihe von instabilen Zwischenstoffen und Zwischenformen verlaufen. Insolange die letzteren der stöchiometrischen Instabilitätsbedingung:

$$c_{Z_1} + c_{Z_2} + \dots \ll c_A + c_B \quad (19)$$

wo  $c_{Z_1}$ ,  $c_{Z_2}$  ... die laufenden Konzentrationen der instabilen Zwischenprodukte  $Z_1$ ,  $Z_2$  ... sind, genügen, ist diese Sachlage für die Darstellung des Gleichgewichtes  $A \rightleftharpoons B$  belanglos, denn das Gleichgewicht ist von dem Wege, auf welchem es erreicht wurde, unabhängig. Anders die Reaktionsgeschwindigkeit, die durch die Reaktionsbahn bestimmt wird.

Wir wollen annehmen, daß die Reaktion  $A \rightleftharpoons B$  auf dem Reaktionswege:



statthat, wo  $Z_1$ ,  $Z_2$ ,  $Z_3$  instabile Zwischenprodukte oder Zwischenformen sind, deren Konzentrationen der Bedingung (19) genügen.

Die Simultanreaktionen (20) führen zu vier Gleichgewichten, die das Gleichgewicht  $A \rightleftharpoons B$  der „Bruttoreaktion“ vermitteln. Die Durchrechnung solcher Simultanreaktionen auf der Basis der klassischen Kinetik<sup>55</sup> lehrt, daß von den vier Teilreaktionen in der Regel eine als letzte das Gleichgewicht erreicht. Wenn wir beispielsweise annehmen, daß diese den anderen Teilreaktionen in der Gleichgewichtseinstellung nachhinkende Teilreaktion die Urreaktion  $Z_1 \rightleftharpoons Z_2$  ist, so bestimmt diese Teilreaktion die Geschwindigkeit der Reaktion  $A \rightleftharpoons B$ . Da das Gleichgewicht vom Reaktionswege unabhängig ist, so können wir für die Gleichgewichtsfolge  $Z_2 \rightleftharpoons Z_3 \rightleftharpoons B$  auch  $Z_2 \rightleftharpoons B$  setzen und für (20) schreiben:



Verfolgen wir die Reaktion  $A \rightleftharpoons B$  in der Richtung  $A \rightarrow B$ , so haben wir auf die geschwindigkeitsbestimmende Urreaktion  $Z_1 \rightleftharpoons Z_2$  die allgemeine Gleichung (16) anzuwenden und erhalten:

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1' \frac{f_{Z_1}}{f_{Z_2}} c_{Z_1} - k_2' c_{Z_2}. \quad (22)$$

<sup>55</sup> A. Skrabal, Monatsh. Chem. 51, 1929, S. 93, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. (II b) 137, 1928, S. 1045.



Führen wir für die Zwischenproduktkonzentrationen die aus den vor- bzw. nachgelagerten Gleichgewichten:

$$\left. \begin{aligned} K_{a_1} &= \frac{c_{Z_1}}{c_A} \frac{f_{Z_1}}{f_A} \\ K_{a_2} &= \frac{c_{Z_2}}{c_B} \frac{f_{Z_2}}{f_B} \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

sich ergebenden Werte ein, so bekommen wir:

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1' K_{a_1} \frac{f_A}{f_{Z_1}} c_A - k_2' K_{a_2} \frac{f_B}{f_{Z_2}} c_B \quad (24)$$

und in analoger Weise für die in der Richtung  $B \rightleftharpoons A$  verlaufende Reaktion:

$$\frac{dc_A}{dt} = k_2'' K_{a_2} \frac{f_B}{f_{Z_1}} c_B - k_1'' K_{a_1} \frac{f_A}{f_{Z_1}} c_A \quad (25)$$

Die Gleichungen (24) und (25) sind die allgemeinen Gleichungen für eine reversible, monomolekulare über instabile Zwischenprodukte verlaufende Reaktion<sup>56</sup>. Sie enthalten neben den Konzentrationen und Aktivitätskoeffizienten der Stoffe der Bruttoreaktion die Geschwindigkeitskoeffizienten der zeitbestimmenden Urreaktion, die Konstanten der der letzteren vor- bzw. nachgelagerten Gleichgewichte und den Aktivitätskoeffizienten des in der geschwindigkeitsbestimmenden Teilreaktion sich bildenden Zwischenproduktes. Die vier Geschwindigkeitskoeffizienten in (24) und (25) sind nach Gleichung (17) zu zerlegen.

In dem Grenzfall entsprechend verdünnter Systeme werden die katalytischen Mediumkoeffizienten  $k_M$  konstant, die Aktivitätskoeffizienten konstant, ferner:

$$\frac{k_2''}{k_2'} = \frac{k_1''}{k_1'} = \frac{k_{R_2}''}{k_{R_2}'} = \frac{k_{R_1}''}{k_{R_1}'} = \frac{f_{Z_1}}{f_{Z_2}} = \text{konst.} \quad (26)$$

und daher auch:

$$\left. \begin{aligned} k_2'' &= k_M'' k_{R_2}'' = k_M' k_{R_2}' \frac{f_{Z_1}}{f_{Z_2}} = k_2' \frac{f_{Z_1}}{f_{Z_2}} = \text{konst.} \\ k_1'' &= k_M'' k_{R_1}'' = k_M' k_{R_1}' \frac{f_{Z_1}}{f_{Z_2}} = k_1' \frac{f_{Z_1}}{f_{Z_2}} = \text{konst.} \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

Setzt man (27) in (25), so folgt hieraus und aus (24), in-

<sup>56</sup> Siehe A. Skrabal, Z. physikal. Chem. B 3, 1929, S. 247.

dem man die Konstanten  $k$  und  $K$  zusammenfaßt:

$$-\frac{dc_A}{dt} = \frac{dc_B}{dt} = k_1 \frac{f_A}{f_{Z_2}} c_A - k_2 \frac{f_B}{f_{Z_2}} c_B. \quad (28)$$

Das ist aber die Gleichung von J. N. Brönsted<sup>57</sup>, die sich experimentell vielfach bewährt hat.

Die Gleichung (28) von Brönsted für monomolekulare Reaktionen folgt somit aus den allgemeinen Gleichungen (24) und (25). Letztere folgen wieder aus dem Postulat (15) und der klassischen Theorie der Simultanreaktionen. Die für die Urreaktion  $A \rightleftharpoons B$  postulierten Gleichungen (15) entsprechen dem einfachsten und natürlichsten kinetischen Ansatz, der für  $R.G. = 0$  oder  $t = \infty$  zum statischen Aktivitätsmassenwirkungsgesetz (9) führt.

Nach den allgemeinen Gleichungen (24) und (25) bzw. den entsprechenden Relationsgleichungen sind die „klassischen Geschwindigkeitskoeffizienten“ einer Zwischenproduktreaktion von der Form:

$$\lambda = kK \frac{s_Z}{s_A} \quad (29)$$

beziehungsweise:

$$\lambda = kK \frac{f_A}{f_Z}, \quad (30)$$

wo  $k$  nach (17) zu zerlegen ist.

Das  $\lambda$  wird als Temperaturfunktion dargestellt.

Schließlich wird an der monomolekularen Reaktion  $A \rightleftharpoons B$  gezeigt, daß die „Guldbergsche Kinetik“ eine mögliche, aber keine notwendige Deutung der Experimentalerfahrungen darstellt, und daß sich die Relativierung der Konzentration ebenso wie an der Guldbergschen Gleichung auch an der hypothesenfreien kinetischen Erfahrungsgleichung vornehmen läßt.

<sup>57</sup> J. N. Brönsted, Z. physikal. Chem. 102, 1922, S. 199, und 115, 1925, S. 337.

# Zur Kenntnis der Aussalzwirkung

Von

Philipp Groß und Karl Schwarz

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Mit 2 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Februar 1930)

1. Die eingehende experimentelle Untersuchung der Aussalzwirkung an Substanzen, die die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels (Wasser) in bekannter Weise beeinflussen, erfolgte, um die Gültigkeit der Debye'schen Theorie<sup>1</sup> zu überprüfen und ihre Grenzen festzulegen. Unabhängig hievon erschien eine derartige Untersuchung<sup>2</sup> von Interesse, erstens im Hinblick auf den experimentell feststellbaren Zusammenhang zwischen der Elektrolytwirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeit<sup>3</sup> und der Aussalzwirkung und zweitens zur Abschätzung des Aktivitätskoeffizienten des undissoziierten Moleküls bei der teilweisen Dissoziation mittelstarker und schwacher Elektrolyte<sup>4</sup>. Dabei sollte die Abhängigkeit der Aussalzwirkung von der Konzentration und den individuellen Eigenschaften (insbesondere der Wertigkeit) der Salze, von den individuellen Eigenschaften und der Konzentration der beeinflussten (auszusalzenden) Substanz und von der Temperatur festgestellt werden.

Untersucht wurde die Verteilung von Azeton und Blausäure zwischen Benzol und Wasser, den wässerigen Lösungen von Salzen und von einigen Nichtelektrolyten. Verteilungs-

<sup>1</sup> P. Debye und Mc. Aulay, *Physikal. Ztschr.* 26, 1925, S. 23; P. Debye, *Z. physikal. Chem.* 130, 1927, S. 56. <sup>2</sup> Zusammenstellung und Diskussion älterer Untersuchungen: *Hdb. d. angew. phys. Chem.*, herausgegeben von G. Bredig, Bd. VII., V. Rothmund, Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung, S. 48 ff., Leipzig 1907; M. Randall und C. F. Failey, *Chem. Reviews* 4, 1927, S. 271 und S. 285; G. Scatchard, *Chem. Reviews* 3, 1926, S. 2386, *Trans Faraday Soc.* 23, 1927, S. 454; Neuere Untersuchungen über Löslichkeits- oder Verteilungsbeeinflussung in mäßig konzentrierten Lösungen: K. Linderström-Lang, *Compt. Rend. Laborat. Carlsberg* 15, Nr. 4, 1924, ebenda 17, Nr. 13, 1929 (Hydrochinon, Chinon, Bernsteinsäure, Borsäure); S. Glasstone und J. Pound, *Journ. Chem. Soc. London* 1925, S. 2660; S. Glasstone, D. W. Dimond, E. C. Jones, *Journ. Chem. Soc. London* 1926, S. 2935, Äthylazetat; S. Glasstone, J. Bridgmann, W. R. P. Hodgson, ebenda 1927, S. 635 (Anilin); Kwantaro Endo, *Journ. Chem. Soc. Jap.* 47, 1926, S. 374, *Bull. chem. Soc. Japan.* 2, S. 24, *Chem. Centr.* 1927, II, S. 1535 (Phenolverteilung); W. Herz und E. Stanner, *Z. physikal. Chem.* 128, 1927, S. 399 (Azeton-, Phenol-, Benzoessäure-, Trimethylamin-Verteilung); J. St. Carter und R. Hardy, *Journ. Chem. Soc. London* 1928, S. 127 (*m*-Kresol); G. Akerlöf, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 51, 1929, S. 984 (Diazetonalkohol-Verteilung); N. Schlesinger u. W. Kubasowa, *Z. physikal. Chem.* 142, 1929, S. 25 (Äthylazetat); E. Abel u. E. Neusser, *Monatsh. Chem.* 53/54, 1929, S. 855, bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb)* 138, Supplement 1929, S. 855 (Salpetrige Säure). <sup>3</sup> J. N. Brönsted, *Z. physikal. Chem.* 103, 1922, S. 169; *Chem. Reviews* 5, 1928, S. 278. <sup>4</sup> M. Randall und C. F. Failey, *Chem. Reviews* 4, 1927, S. 291.



messungen bieten gegenüber der Messung der Löslichkeiten von festen Körpern und Flüssigkeiten den Vorteil, daß sie die Variation der Konzentration der auszusalzenden Substanz in weiten Grenzen gestatten, gegenüber der Messung der Löslichkeit von Gasen haben sie den Vorzug größerer Genauigkeit. Weiters bieten sie den Vorteil, daß hier der Wert der Dielektrizitätskonstante aus Messungen bei höherer Konzentration interpoliert werden kann. Sie haben allerdings den Nachteil, daß die Konzentration in zwei Phasen bestimmt werden muß, wodurch die Fehlermöglichkeit vergrößert wird. Dieser Nachteil läßt sich aber dadurch einschränken, daß man bei der Analyse beider Phasen ungefähr die gleiche Menge der verteilten Substanz zur Untersuchung bringt. Durch dieses Vorgehen wird man von systematischen Versuchsfehlern weitgehend unabhängig. Wir kommen darauf bei der Fehlerschätzung noch zurück.

Der Vergleich der Versuchsstoffe Azeton und Blausäure erschien deshalb interessant, weil, wie ursprünglich vermutet wurde, die Dielektrizitätskonstante von Blausäurelösungen höher, die Dielektrizitätskonstante von wässerigen Azetonlösungen nach Messungen von Drude<sup>5</sup> aber kleiner als die von reinem Wasser ist. Die Dielektrizitätskonstante von wässerigen Blausäurelösungen hat Herr O. Werner gemessen<sup>6</sup> und seine Ergebnisse, die diese Vermutung bestätigen, den Verfassern freundlichst mitgeteilt. Beide Substanzen bieten den Vorteil, daß ihr Verteilungsverhältnis nicht allzu viel von eins verschieden ist und daß sie sich in beiden Phasen gut analytisch bestimmen lassen. Als aussalzende Substanzen<sup>7</sup> wurden verwendet: Kaliumchlorid und die Nitrate des Lithiums, Natriums, Kaliums und Zäsiums. Außerdem führten wir noch einige Versuche mit Harnstoff und Glyzerin durch. Die Messungen an Harnstoff, dessen Löslichkeitsverhältnisse denen der Salze ähnlich sind, sollten zur Abschätzung des nichtelektrostatischen Teiles der Aussalzwirkung herangezogen werden. An den Salzen, mit Ausnahme des Lithiumnitrats, war eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Salzwirkung zu erwarten. Es erschien schließlich nicht ohne Interesse, die Ausnahmstellung des Lithiumnitrats in bezug auf seine Aussalzwirkung weiter zu verfolgen.

2. Zu allen Lösungen wurde Leitfähigkeitswasser verwendet. Da Benzol, thiophenfrei, kristallisierbar, „z. A.“, Kahlbaum und Merck in alkalischer Lösung einen merklichen Jodverbrauch hatte, reinigten wir es durch wiederholtes Ausfrieren und schließliches Destillieren bis zum Verschwinden des Jodverbrauches. Azeton wurde über die Bisulfitverbindung gereinigt, die Analyse nach der später angegebenen Methode ergab den aus der Einwaage berechneten Wert. Blausäure wurde in be-

<sup>5</sup> P. Drude, Z. physikal. Chem. 23, 1897, S. 291. <sup>6</sup> Herrn Professor Dr. P. Walden und Herrn Dr. O. Werner möchten die Verfasser auch an dieser Stelle den wärmsten Dank für das durch Ausführung dieser Messungen gezeigte Entgegenkommen aussprechen. <sup>7</sup> Die Versuche werden mit mehreren typischen, auch mehrwertigen Salzen fortgesetzt.

kannter<sup>8</sup> Weise aus analysenreinem Ferrozyankalium und analysenreiner Schwefelsäure hergestellt und das Destillat in Benzol aufgefangen. Eine solche Lösung ließ sich gekühlt längere Zeit unzersetzt aufbewahren. Kaliumnitrat, Merck p. a., Kaliumchlorid, Merck p. a., und Zäsiumnitrat, Merck, wurden aus Leitfähigkeitswasser umkristallisiert und bei 120—150° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Wir überzeugten uns durch Analyse von der Reinheit dieser Salze. Natriumnitrat „De Haën z. A. mit Garantieschein“ wurde direkt verwendet. Lithiumnitrat wurde aus dem Merckschen Salz durch zweimaliges Umlösen in absolutem Alkohol gewonnen und im trockenen Luftstrom bei 130—150° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das Salz war neutral, nitrit- und alkoholfrei. Die Analyse ergab: eingewogen:  $\text{LiNO}_3 = 0.8367 \text{ g}$ , gefunden:  $\text{Li}_2\text{SO}_4 = 0.6667 \text{ g}$ , berechnet:  $\text{LiNO}_3 = 0.8362 \text{ g}$ . Harnstoff, „Marke Kahlbaum“, wurde ohne weitere Reinigung verwendet. Glycerin wurde im Vakuum destilliert, zur Kontrolle der Reinheit wurde eine Dichtebestimmung ausgeführt. Die Salzlösungen wurden durch direkte Einwaage hergestellt. Von ihrer Richtigkeit überzeugten wir uns vielfach durch Analyse.

3. Die Bestimmung<sup>9</sup> des Azetons erfolgte durch Rücktitration des nach der Reaktion  $\text{CH}_3\text{COCH}_3 + 3 \text{ KOJ} = \text{CHJ}_3 + 2 \text{ KOH} + \text{CH}_3\text{COOK}$  überschüssigen Jods. Da die Lichtempfindlichkeit<sup>10</sup> des hierbei entstehenden Jodoforms bei Gegenwart von Benzol in direktem Tageslicht Fehler bis zu 5% bewirken kann, wurde die Analyse in mit Glasschliff verschließbarem Titrierkölbchen ausgeführt, deren größter Teil lichtundurchlässig lackiert war. Der durchsichtige Teil steckte in einer geeignet geformten schwarzen Papphülse, die nur für Augenblicke zur Beobachtung des Umschlages geöffnet wurde. Zur Analyse wurden etwa  $5 \text{ cm}^3$  jeder Phase verwendet. Zu den Analysen der wässrigen Phase wurden  $5 \text{ cm}^3$  Benzol zugefügt, wodurch in beiden Fällen unter den gleichen Bedingungen gearbeitet wurde. Zur Erlangung richtiger Werte war es notwendig, daß die Lauge vollkommen nitritfrei war und daß während der Reaktion fünf Minuten lang stark geschüttelt wurde. Die Probeanalysen stimmten untereinander und mit den aus der Einwaage berechneten Werten mindestens auf 0.2% überein. Titriert wurde mit  $\frac{1}{50}$ normaler, auf mehrfach umkristallisiertes  $\text{KJO}_3$  eingestellter Thiosulfatlösung. Die Bestimmung der Blausäure erfolgte mit etwa  $\frac{1}{40}$ normaler Silbernitratlösung nach Liebig unter Zusatz von Kaliumjodid. Den Umschlagspunkt bildete die erste bleibende Trübung. Die Silberlösung wurde mit Natriumchloridlösung nach Gay-Lussac und durch direkte gravimetrische Silberbestimmung eingestellt.

Die Versuche wurden in einem elektrisch geheizten Thermostaten bei  $15^\circ \text{ C} \pm 0.006^\circ$  und bei  $25^\circ \text{ C} \pm 0.004^\circ$  ausgeführt. Die Schüttelzeit betrug mindestens zwei Stunden; vorher hatten wir uns bei einer Reihe von Versuchen davon überzeugt, daß bei eingestelltem Temperaturgleichgewicht das Verteilungsgleichgewicht sich nach 15 Minuten eingestellt hat. Als Versuchsgefäße wurden zylindrische Gefäße mit doppeltem Verschuß, einem inneren, langen, gut eingeschliffenen Glasstöpsel und einem an diesen anliegenden Gummistopfen verwendet. Sie boten gegenüber den versuchsweise verwendeten zugeschmolzenen den Vorteil, daß man den Inhalt der einmal geöffneten Kolben leicht vor dem Verdunsten schützen konnte. Aus beiden Schichten wurden die Proben zur Analyse in üblicher Weise (Wassermantel mit Thermostatenwasser über die Pipette

<sup>8</sup> G. Bredig und M. Shirado, Z. Elektrochem. 33, 1927, S. 209. <sup>9</sup> I. Messenger, Ber. D. ch. G. 21, 1888, S. 3366. <sup>10</sup> W. B. Hardy und E. G. Wollcock, Z. physikal. Chem. 47, 1904, S. 346.



bei Benzol) pipettiert. Aus jeder Phase wurden mindestens zwei Proben analysiert. Diejenigen Versuche mit Azeton wurden verworfen, bei denen diese Analysen Differenzen von mehr als 0.25% zeigten. Bei den Versuchen an Blausäure wurden zur Analyse der wässrigen Phase zweimal je 2 cm<sup>3</sup> in die bereits mit je 10 cm<sup>3</sup> ein-normaler Natronlauge versehenen Titrierkölbchen pipettiert und nur jene Versuche verwertet, bei denen die Analysen wenigstens auf 0.2% übereinstimmten. Zur Analyse der benzolischen Phase wurden 10 cm<sup>3</sup> der Lösung in einem kleinen Scheidetrichter mit Kapillarahahn und -ansatz dreimal mit je 4 cm<sup>3</sup> ein-normaler Natronlauge und dann mit 5 cm<sup>3</sup> Wasser ausgeschüttelt. Versuche ergaben, daß das zurückbleibende Benzol frei von Blausäure war. Nach den ersten Vorversuchen zeigte es sich, daß die zuerst aus der benzolischen Phase entnommene Probe konstant um etwa 1% blausäurereicher war als die zweite. Wir nahmen an, daß diese Differenz von einer Verdunstung der flüchtigen Blausäure aus der oberen Benzolschicht verursacht wird, verwerteten nur jene Versuche, bei denen die beiden Analysen auf 0.8—1.1% übereinstimmten und nahmen den Wert der ersten Entnahme als den richtigen an.

Die Fehler, die durch Temperaturschwankungen entstanden sind, können bei Azeton nicht größer als 0.02% sein, bei Blausäure sind sie noch wesentlich niedriger. Wie die Eichung der verwendeten Meßkolben und Pipetten ergab — die kleineren Pipetten hatten die von Kohlrausch angegebene Form —, können alle durch Pipettieren usw. entstandenen Fehler 0.05% nicht überschreiten. Absolute Fehler der Titerlösungen wirken sich auf die Verteilung nicht aus und dürften außerdem nicht größer als 0.15% sein. Als einzige sich auswirkende Fehlerquelle bleiben schließlich die Analysierfehler und, besonders bei der Blausäure, die Verdunstung übrig. Die Schwankungen der Titrierwerte von Azeton betrugen im Mittel nur 0.1%. Da die Analyse auch in der wässrigen Phase unter Zusatz von Benzol vorgenommen wurde, können aus der verschiedenen Beschaffenheit der Phasen für die Analysen keine Fehler entstanden sein. Der mittlere Fehler für den in den Tabellen mit  $f_c$  bezeichneten Wert dürfte daher 0.2% nicht überschreiten. Der größte überhaupt vorkommende Fehler ist kleiner als 0.5%. Die Analysenfehler bei der Zyanwasserstoffbestimmung waren ebenso groß wie beim Azeton. Der Fehler, der durch Verdunstungen entstanden ist, dürfte bei der zuerst entnommenen Probe sehr klein sein und muß sich außerdem für die Neutralsalzwirkung kompensieren. Eine Unsicherheit ist aber darin begründet, daß nur eine einzige Analyse wirklich verwendet werden konnte, da ja durch den Vergleich der Differenz beider Analysen nur größere Fehler entdeckt werden konnten. Wir haben deshalb bei den Versuchen an Blausäure durch Häufung der Versuchswerte (Wiederholung unter möglichst gleichen Bedingungen) diesen Fehler zu verringern versucht. Wir schätzen den mittleren Fehler in der gemessenen Verteilung auf etwa 0.2%, den in den Werten von  $f_c$  auf etwa 0.3%. Eine Ausnahme bilden die Versuche mit Nichtelektrolyten, deren Bestimmung in der wässrigen Phase auf einfachem Weg nicht möglich war



und die deshalb nur in der benzolischen Phase bestimmt wurden. Es wurde immer gleichzeitig ein Versuch mit genau derselben Azetonkonzentration ohne beeinflussende Substanz angesetzt, der auch gleichzeitig analysiert wurde. Die Berechnung erfolgte nach der Gesamtmenge des Azetons. Hier dürften die Fehler im Mittel wohl 0.4–0.5% betragen, die einzelner Werte bis zu 1%. Immerhin konnte so die Größenordnung der Löslichkeitsbeeinflussung noch genau genug bestimmt werden.

4. In den zunächst folgenden Tabellen 1 und 2 geben wir die Versuchsergebnisse der Verteilung von Azeton bzw. Blausäure zwischen Wasser und Benzol an. Es bedeutet  $c$  die Konzentration in Molen pro Liter, der Index  $w$  bezieht sich durchgängig auf die wässrige, der Index  $b$  auf die benzolische Phase.

Tabelle 1.

Verteilung von Azeton zwischen Wasser und Benzol.

25.00° C

$c_w$	$c_b$	$\left(\frac{c_b}{c_w}\right)$ gef.	$\left(\frac{c_b}{c_w}\right)$ ber.
0.01583	0.01437	0.898	0.899
0.02113	0.01892	0.897	0.899
0.03209	0.02898	0.901	0.901
0.0800 <sub>7</sub>	0.0726 <sub>0</sub>	0.907	0.906
0.1058	0.0965 <sub>0</sub>	0.912	0.909
0.3116	0.2899	0.930	0.933
0.3125	0.2909	0.931	0.933
0.6133	0.5932	0.967	0.968
0.6150	0.5940	0.966	0.968
0.6804	0.6635	0.975	0.975
0.904 <sub>0</sub>	0.906 <sub>2</sub>	1.002	1.001

15.00° C

0.02267	0.01740	0.767
0.02302	0.01768	0.768
0.02306	0.01768	0.766
0.1140	0.0887 <sub>0</sub>	0.778

Tabelle 2.

Verteilung von Blausäure zwischen Wasser und Benzol.

15.00° C

$c_w$	$c_b$	$\left(\frac{c_b}{c_w}\right)$ gef.	$\left(\frac{c_b}{c_w}\right)$ ber.
0.01084 <sup>11</sup>	0.002665	0.2460	0.2461 <sup>11</sup>
0.02167 <sup>11</sup>	0.005342	0.2465	0.2465 <sup>11</sup>
0.04334 <sup>11</sup>	0.01073	0.2476	0.2474 <sup>11</sup>

<sup>11</sup> Diese Messungen sind einer Versuchsreihe entnommen, die Fräulein Maria Iser über Anregung des einen von uns nach einer etwas modifizierten Arbeitsweise und einer anderen Analysenmethode durchgeführt hat. Beim graphischen Ausgleich der übrigen Werte wurden sie nicht benützt; die Übereinstimmung ist recht befriedigend.

(Zu Tabelle 2.)

$c_w$	$c_b$	$\left(\frac{c_b}{c_w}\right)_{\text{gef.}}$	$\left(\frac{c_b}{c_w}\right)_{\text{ber.}}$
0.2321	0.05916	0.2549	0.2549
0.2905	0.0749	0.2579	0.2572
0.3214	0.0828	0.2577	0.2584
0.3494	0.0905	0.2591	0.2595
0.3777	0.0981	0.2597	0.2607
0.3999	0.1051	0.2629	0.2615
0.4740	0.1254	0.2645	0.2645
0.4830	0.1275	0.2640	0.2648
0.4933	0.1307	0.2650	0.2652
0.5532	0.1486	0.2686	0.2676
0.6507	0.1772	0.2723	0.2715
0.917 <sub>8</sub>	0.2598	0.2821	0.2821
	ca. 8° C		t° C
0.4123	0.1053	0.2554	8.0
0.4193	0.1072	0.2557	8.0—8.3
0.4203	0.1079	0.2566	8.3
0.7789	0.2087	0.2680	8.3

Bei Gültigkeit der Theorie der verdünnten Lösungen (Nernst'scher Verteilungssatz) sollten die Werte von  $\left(\frac{c_b}{c_w}\right)_{\text{gef.}}$ , die in der dritten Spalte der Tabellen angegeben sind, konstant sein, vorausgesetzt, daß die aufgelöste Substanz bei den Konzentrationen, die miteinander im Verteilungsgleichgewicht stehen, in beiden Lösungsmitteln gleiches Molekulargewicht hat. Man entnimmt aus der Tabelle, daß diese Forderung nicht erfüllt ist. Die graphische Darstellung in den Figuren 1 und 2 zeigt aber, daß das Verteilungsverhältnis  $\left(\frac{c_b}{c_w}\right)$  eine lineare Funktion der Konzentration in der wässrigen Phase ist. Dieses Verhalten läßt sich nach der Theorie der verdünnten Lösungen leicht verstehen, wenn die verteilte Substanz in der wässrigen Phase normal, in der benzolischen Phase teilweise oder ganz zu Doppelmolekülen assoziiert ist. Bezeichnen wir wie bisher mit  $c$  die analytischen Konzentrationen, mit  $c'$  die Konzentrationen einfacher Moleküle, mit  $c''$  die Konzentrationen der Doppelmoleküle, so muß gelten:

$$K = \frac{c'_b}{c'_w} \quad (1)$$

$$k_b = \frac{c''_b}{c'_b{}^2} \quad (2)$$

und weiters:

$$c_b = c'_b + 2c''_b = c'_b (1 + 2k_b c'_b) \quad (3)$$

$$c_w = c'_w \quad (3')$$

Hieraus folgt die gefundene lineare Abhängigkeit:

$$\frac{c_b}{c_w} = K + 2k_b K^2 c_w \quad (4)$$

Daran ändert sich auch wenig, wenn in der wässrigen Phase ebenfalls Assoziation stattfindet, sofern nur die Assoziationskonstante hinreichend klein ist für die folgenden Entwicklungen. In diesem Falle nämlich gilt noch:

$$k_w = \frac{c''_w}{c'_w{}^2} \quad (2a)$$

und an Stelle von (3'):  $c_w = c'_w + 2 c''_w$  (3a)

und hieraus:  $\frac{c_b}{c_w} = K \frac{1 + 2 k_b K c'_w}{1 + 2 k_w c'_w} \div K + 2 K (k_b K - k_w) c_w$  (4a)

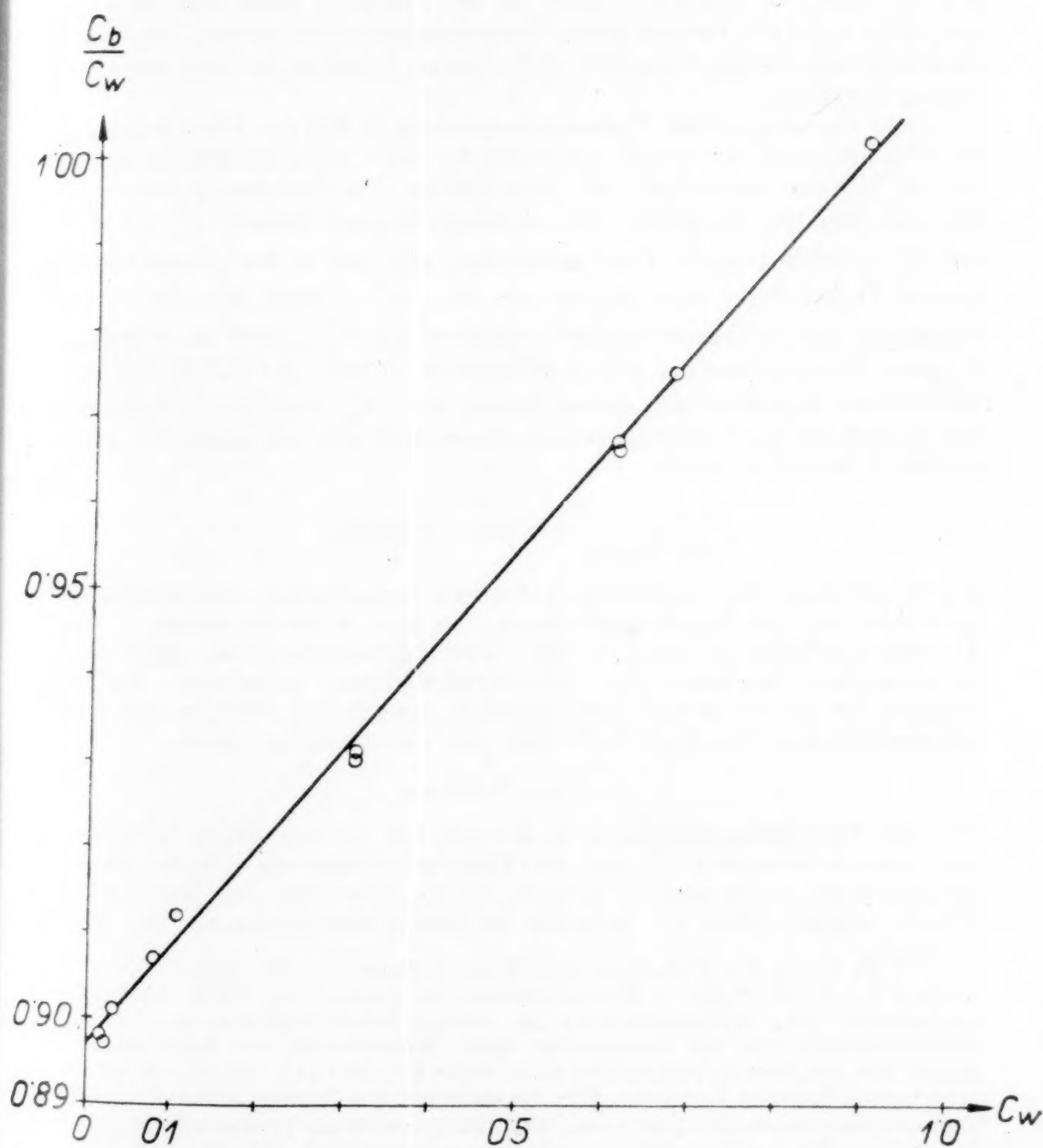


Fig. 1.

Verteilung von Azeton zwischen Wasser und Benzol.



Wir haben durch graphischen Ausgleich gefunden, daß sich für Azeton das Verhältnis  $\frac{c_b}{c_w}$  gut darstellen läßt durch:

$$\left(\frac{c_b}{c_w}\right)_{\text{Azeton}} = 0.897 + 0.115 c_w. \quad (5)$$

Die Zahlen der 4. Spalte der Tabelle 1 geben die so berechneten Verteilungsverhältnisse an. Die Übereinstimmung ist befriedigend. Für die Assoziationskonstante bezogen auf Volumskonzentrationen erhält man hieraus:  $k_b = 0.071_6$ . Die Differenz von 2–3% zwischen den hier angeführten und den früher von Herz und Fischer<sup>12</sup> und in der letzten Zeit von Herz und Stanner<sup>13</sup> bestimmten Verteilungsverhältnissen, die voneinander um einige Prozente differieren, liegt außerhalb unserer Versuchsfehler.

Zur Umrechnung der Volumskonzentration in Mol pro 1000 g Lösungsmittel (in Hinkunft mit  $m$  mit dem entsprechenden Index bezeichnet) haben wir die Dichte wässriger und benzolischer Azetonlösungen bestimmt. Wir erhielten für die Dichte von wassergesättigtem Benzol:  $d_4^{25} = 0.8727$  und  $d_4^{15} = 0.8831$  in guter Übereinstimmung mit dem in den „International Critical Tables“<sup>14</sup> für 20° C angeführten Wert  $d_4^{20} = 0.878$ . Für die Dichte wässriger Azetonlösungen bei 25° C erhielten wir  $d_{w4}^{25} = 0.997 (1 - 0.0067 c_w)$  in guter Übereinstimmung mit den Angaben in den „I. C. T.“<sup>15</sup>. Für die Dichten der benzolischen Lösung fanden wir:  $d_{b4}^{25} = 0.873 (1 - 0.005 c_b)$ . Das Verhältnis der Gewichtskonzentrationen läßt sich mit genügender Genauigkeit darstellen durch:

$$\left(\frac{m_b}{m_w}\right)_{\text{Azeton}} = 1.024 + 0.133 m_w. \quad (5')$$

Zur Berechnung des Aktivitätskoeffizienten benzolischer Azetonlösungen verwenden wir die Definitionsgleichung:  $m_b \gamma_b = K m_w \gamma_w$ , wobei  $\gamma$  den Aktivitätskoeffizienten bezogen auf Gewichtskonzentrationen (Mol/1000 g Lösungsmittel) bedeutet. Der Aktivitätskoeffizient wässriger Azetonlösungen bei 25° wurde aus Gefrierpunkten, spezifischen Wärmen und Verdünnungswärmen berechnet<sup>16</sup>. Er läßt sich gut darstellen durch:

$$\gamma_w = 1 - 0.065 m_w.$$

Um den Aktivitätskoeffizienten in benzolischer Lösung durch Identifikation unserer Gleichung (5') für das Verteilungsverhältnis mit der Definitionsgleichung bestimmen zu können, ist es notwendig, die Molarität in Wasser explizit durch die Molarität in Benzol auszudrücken. Dazu muß

<sup>12</sup> W. Herz und Fischer, Ber. D. ch. G. 28, 1905, S. 1138. <sup>13</sup> l. c. <sup>14</sup> I. C. T. I, S. 198. <sup>15</sup> I. C. T. III, S. 112. <sup>16</sup> Wir entnehmen die Zahlenwerte dieser Aktivitätskoeffizienten der Zusammenstellung im zweiten Ergänzungsband des „Landolt-Börnstein-Roth“. Für die Überlassung ihres Manuskriptes zur Einsichtnahme danken wir den Herren Otto Redlich u. Peter Rosenfeld, den Verfassern des betreffenden Kapitels, herzlichst. Für die Molarität des Azetons erhält man unter Verwendung unserer Dichtewerte  $m_w = c_w 1.003 / (1 - 0.066 c_w)$ . Verwendet man unsere Darstellung für den Aktivitätskoeffizienten, so ergibt sich mit sehr großer Annäherung  $m_w \gamma_w \sim c_w$ , d. h. daß die Theorie der verdünnten Lösungen, wenn man die Konzentration in Mol pro Litern ausdrückt, im betrachteten Konzentrationsbereich ( $c < 1$ ) mit großer Genauigkeit gilt.

man die quadratische Gleichung nach  $m_w$  auflösen. Will man unter der Wurzel in eine Potenzreihe entwickeln, so muß man die Entwicklung bis zu recht hohen Gliedern treiben. Wir haben der Einfachheit halber einen quadratischen Ansatz für die Darstellung von  $m_w$  als Funktion von  $m$  verwendet, der innerhalb des Versuchsbereiches die Experimentalergebnisse mit genügender prozentischer Genauigkeit wiedergibt und dementsprechend für den Aktivitätskoeffizienten in Benzol gefunden:

$$\gamma_b = 1 - 0.178 m_b + 0.027 m_b^2.$$

Für die Übergangswärme von Azeton aus unendlich verdünnter benzolischer in wässrige Lösung findet man aus den Versuchen bei 15.0° C und 25.0° C 28<sub>80</sub> cal./Mol.

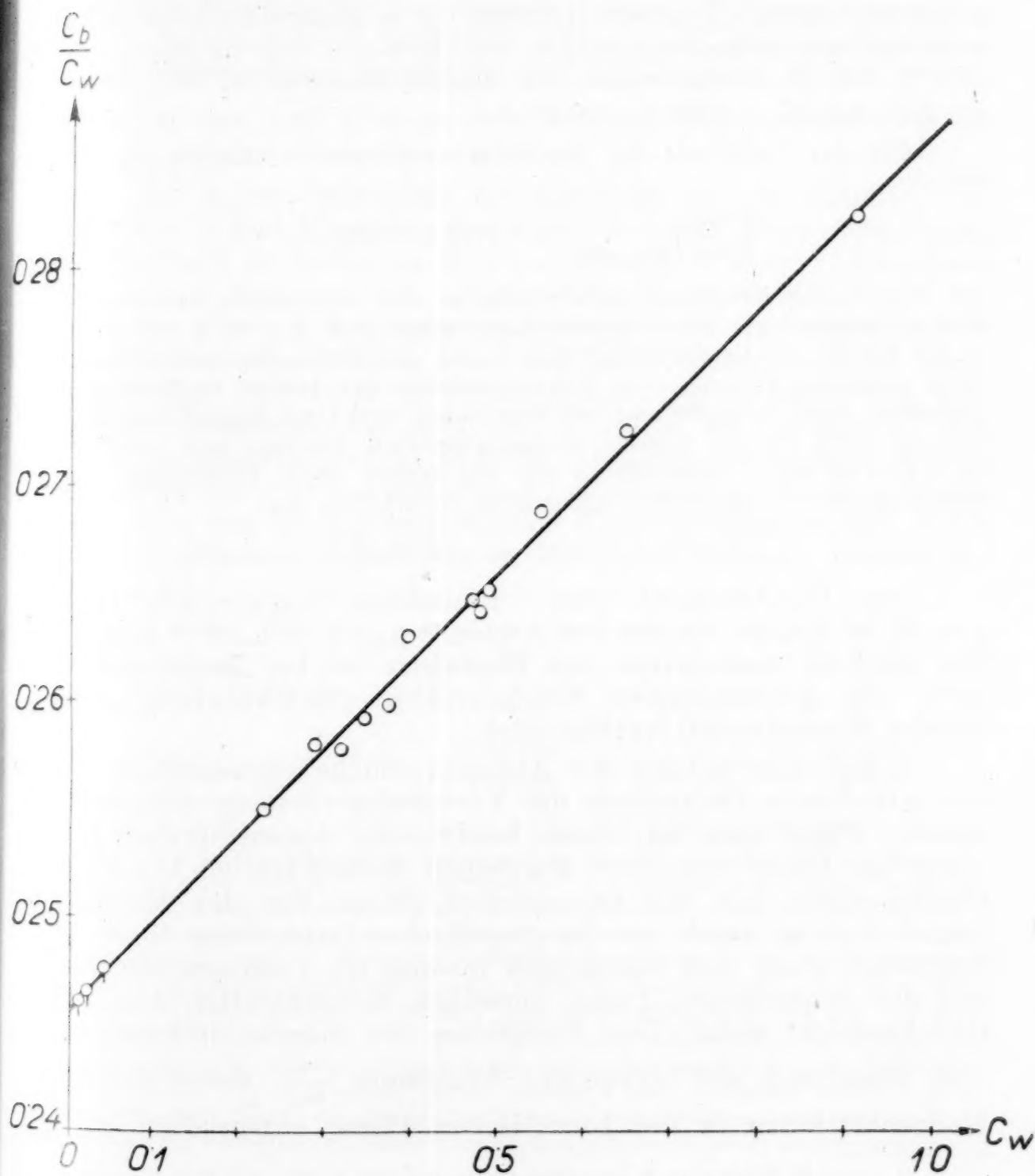


Fig. 2.

Verteilung von Blausäure zwischen Wasser und Benzol.

Das Verteilungsverhältnis der Blausäure zwischen Benzol und Wasser bei 15° C läßt sich innerhalb des gemessenen Konzentrationsbereiches mit hinreichender Genauigkeit wiedergeben durch:

$$\left(\frac{c_b}{c_w}\right)_{\text{Blausäure}} = 0.2458 + 0.0397 c_w. \quad (6)$$

Die Ergebnisse sind in Spalte 4 der Tabelle 2 angeführt. Für die Assoziationskonstante der Blausäure in benzolischer Lösung erhält man wie früher  $k_b = 0.32_9$ .

Einige Dichtebestimmungen wässriger Blausäurelösungen bei 15° C haben gezeigt, daß die Dichte sich mit hinreichender Annäherung darstellen läßt durch:  $d_{w_4}^{15} = 0.999 (1 - 0.0036 c_w)$  in genügender Übereinstimmung mit den Dichtebestimmungen von Bredig und Shirado bei 18° C<sup>17</sup>. Für die Dichte benzolischer Blausäurelösungen bei 15° C haben wir gefunden:  $d_{b_4}^{15} = 0.883 (1 - 0.0059 c_b)$ .

Für das Verhältnis der Gewichtskonzentrationen erhalten wir wie früher:

$$\left(\frac{m_b}{m_w}\right)_{\text{Blausäure}} = 0.2779 + 0.0368 m_w. \quad (6')$$

Zur Berechnung des Aktivitätskoeffizienten von wässrigem Zyanwasserstoff verwenden wir die Dampfdruckmessungen von Bredig und Shirado bei 18° C (Verdünnungswärmen und spezifische Wärmen scheinen nicht gemessen zu sein. Die Konzentrationen der beiden verdünntesten Lösungen, deren Dampfdrucke wir verwenden, sind etwa doppelt und viermal so groß als die unserer konzentriertesten Lösung) und erhalten:  $\gamma_w = 1 - 0.040 m_w$ . Identifizieren wir wie früher unter Verwendung des oben angeführten Aktivitätskoeffizienten, so erhalten wir:

$$\gamma_b = 1 - 0.619 m_b + 0.42 m_b^2.$$

Das Dipolmoment der Blausäure<sup>18</sup>  $\mu_{\text{HCN}} = 2.59 \cdot 10^{-18}$  e. st. E. ist kleiner als das von Azeton<sup>19</sup>  $\mu_{\text{Az.}} = 2.71 \cdot 10^{-18}$  e. st. E. Die stärkere Assoziation von Blausäure ist bei Berücksichtigung der geometrischen Konfiguration (Molekülgröße, chemische Konstitution) verständlich.

5. Zur Auswertung der Aussalzversuche verwendeten wir eine graphische Darstellung der Verteilungsversuche ohne Salzzusatz. Stand nun bei einem bestimmten Aussalzversuch die wässrige Phase von einer gegebenen Konzentration ( $c_{w_s}$ ) im Gleichgewicht mit der benzolischen Phase von der Konzentration ( $c_b$ ), so wurde aus der graphischen Darstellung die Konzentration einer rein wässrigen Lösung ( $c_{w_0}$ ) entnommen, die mit der benzolischen Phase derselben Konzentration ( $c_b$ ) im Gleichgewicht steht. Das Verhältnis der Konzentrationen in rein wässriger und wässriger Salzlösung  $\frac{c_{w_0}}{c_{w_s}}$ , denen gleiche Konzentrationen in der benzolischen Phase entsprechen, gibt

<sup>17</sup> I. e. <sup>18</sup> O. Werner, Z. physikal. Chem. B 4, 1929, S. 380. <sup>19</sup> J. Krehma und J. W. Williams, Journ. Amer. Chem. Soc. 49, 1927, S. 2408; H. A. Stuart, Ztschr. f. Physik 51, 1928, S. 496, K. H. Wolf, Z. physikal. Chem. B 2, 1929, S. 39.



in den verdünnten azetonischen Lösungen direkt den Aktivitätskoeffizienten der auszusalzenden Substanz in einer Salzlösung, bezogen auf eine rein wässrige Lösung derselben Volumskonzentration, an. In den konzentrierteren Lösungen ist strengere die Konzentrationsänderung der ausgesalzenden Substanz und die damit verbundene Verschiedenheit des Aktivitätskoeffizienten  $\gamma$  zu berücksichtigen. Wegen der im allgemeinen recht kleinen Aussalzwirkungen an Blausäure gibt dort eine derartige Korrektur wenig aus<sup>20</sup>, in den konzentrierteren Azetonlösungen ist sie, wenn man, wie wir es zunächst getan haben, auf Volumskonzentrationen bezieht, zu vernachlässigen, weil die Gesetze der verdünnten Lösungen, bezogen auf Volumskonzentrationen, praktisch erfüllt sind. Die so gefundenen Aktivitätskoeffizienten stellen das unmittelbare Experimentalergebnis dar und sind in den Tabellen mit  $f_c$  (bzw.  $\frac{1}{f_c}$ ) bezeichnet.

Wir haben außerdem im Anschluß an die Tabellen von Randall und Failey das Verhältnis der Konzentrationen, ausgedrückt in Molen in gleichen Massen Wasser<sup>21</sup>, berechnet und in den Tabellen mit  $f_m$  bezeichnet angegeben<sup>22</sup>.

Die zunächst folgenden Tabellen 3 und 4 sind als Beispiele einer Messungsserie an je einer der beiden Substanzen bei einer Temperatur und einer mittleren Konzentration angeführt. Die Bezeichnungsweise am Kopf der Tabellen ist bis auf  $c_s$ , das die Volumskonzentration in Molen pro Liter für das Salz angibt, die schon im Text verwendete. In der Tabelle 4 ist an 5. Stelle auch noch der bei der betreffenden Konzentration gültige Wert des Verteilungsverhältnisses in salzfreier Lösung angegeben.

Tabelle 3.  
Kaliumchlorid — Azeton.  
15·00° C.

$c_s$	$c_w$	$c_b$	$\left(\frac{c_w}{c_b}\right)_s$	$\frac{1}{f_c}$
0·5	0·02181	0·01883	1·158	0·890
1·0	0·02068	0·02002	1·033	0·793

<sup>20</sup> Bei Anbringung der Korrekturen käme eine Unsicherheit dadurch hinein, daß wir den Aktivitätskoeffizienten aus Dampfdruckmessungen höherer Konzentration berechnet haben. <sup>21</sup> Wir verwendeten die Dichten der Salzlösungen des „Landolt-Börnstein-Roth-Scheel“. Die geringen Dichteänderungen durch Azeton-, (Blausäure-) Zusatz haben wir im Zähler und Nenner vernachlässigt. <sup>22</sup> In den konzentrierten Lösungen ist dieses Verhältnis bei starker Aussalzwirkung wegen des durch die verschiedene Konzentration bedingten Unterschieds in den Aktivitätskoeffizienten nicht genau gleich dem Aktivitätskoeffizienten, bezogen auf eine gleich konzentrierte (Mol pro Gewicht Wasser) wässrige Lösung. Die Umrechnung, die wir numerisch nicht ausgeführt haben, läßt sich angenähert leicht folgendermaßen führen: Die Aktivitäten beider Lösungen (mit Salzzusatz Index  $s$ , ohne Salzzusatz kein Index), die mit der benzolischen Lösung einer (der gleichen) Konzentration im Verteilungsgleichgewicht stehen, müssen einander gleich sein:

$$\gamma m = \gamma_s m_s f, \quad \gamma = 1 - \delta m, \quad f = \frac{m \gamma}{m_s \gamma_s} \div f_m [1 + \delta \bar{m} (1 - f_m)]$$

$\bar{m}$  = mittlere (ungefähre) Gew.-Molarität, bei der der Versuch ausgeführt wurde.

(Zu Tabelle 3.)

$c_s$	$c_w$	$c_b$	$\left(\frac{c_w}{c_b}\right)_s$	$\frac{1}{f_c}$
1.5	0.01947	0.02119	0.919	0.705
2.0	0.01817	0.02227	0.816	0.626
2.0	0.01824	0.02232	0.817	0.627

Tabelle 4.

Kaliumchlorid — Blausäure.

15.00° C.

$c_s$	$c_w$	$c_b$	$\left(\frac{c_b}{c_w}\right)_s$	$\frac{1}{f_c}$	$\left(\frac{c_b}{c_w}\right)_0$
0.5	0.5177	0.1392	0.2690	0.993	0.2672
0.5	4777	1284	2687	989	2658
0.5	5838	1584	2713	995	2699
0.5	3200	0836	2611	992	2589
0.5	4970	1329	2674	996	2663
1.0	4368	1189	2721	971	2642
1.0	5136	1416	2756	971	2676
1.0	5007	1374	2743	974	2670
1.0	5531	1525	2760	975	2691
1.0	4867	1331	2735	974	2664
1.0	3175	0842	2653	976	2590
1.5	4349	1210	2782	951	2646
1.5	5085	1432	2816	951	2679
1.5	3407	1201	2789	947	2643
2.0	4285	1223	2853	928	2647
2.0	4743	1357	2860	932	2667
2.5	4264	1248	2928	905	2650
2.5	5498	1637	2978	908	2706

Die Tabellen 3 und 4 geben Aussalzversuche an Azeton in rund 0.02 molarer und an Blausäure in rund 0.5 molarer Lösung wieder. Man sieht, daß besonders bei der flüchtigen Blausäure diese mittlere Konzentration nicht streng eingehalten werden konnte. Hierauf ist auch kein Gewicht zu legen, da es sich gezeigt hat, daß wegen der geringen Abhängigkeit der Aussalzwirkung von der Konzentration der auszusalzenden Substanz die hier vorkommenden Konzentrationsschwankungen auf den Koeffizienten der Aussalzwirkung keinen Einfluß haben. Die Aussalzversuche bei im Verhältnis 1:30 variierten Azetonkonzentrationen werden noch angegeben, für Blausäure geht die Unabhängigkeit des Aussalzeffektes zumindest bei mäßiger Variation der Konzentration auch schon aus dem Vergleich einzelner Daten in Tabelle 4 hervor. Wir geben deshalb in den folgenden Tabellen der Kürze halber nur mehr die mittleren<sup>23</sup> Konzentrationen der verteilten Substanzen an. Am Kopfe jeder

<sup>23</sup> Genaue Angaben nach Art der Tab. 3 und 4; K. Schwarz, Dissertation, Wien, phil. Fak. 1928.

Tabelle führen wir an: Die aussalzende Substanz, die verteilte Substanz, deren mittlere Konzentration und die Versuchstemperatur. Die Bezeichnung an den Spaltenköpfen ist die im Text verwendete. Außer den im Hinblick auf Debye's Theorie

angeführten Koeffizienten  $\frac{1}{f_c}$  bzw.  $f_m$  und  $b_c = \frac{1 - \frac{1}{f_c}}{c_s}$  bzw.  $b_m = \frac{1 - \frac{1}{f_m}}{c_s}$  geben wir auch noch  $\beta = \frac{\log f_m}{c_s}$  an. Die entspre-

chende Formel für den Aussalzeffekt  $\log f = \beta c_s$  wurde zur empirischen Darstellung öfters<sup>24</sup> verwendet und in der ersten Mitteilung Debye's über Aussalzwirkung abgeleitet. Sie stimmt für den Fall großer Ionenradien mit der später aufgestellten für kleine Salzkonzentration überein.

Tabelle 5.

## Kaliumchlorid.

$c_s$	$\frac{1}{f_c}$	$f_m$	$100 b_c$	$100 b_m$	$100 \beta$
Azeton, $c_w = 0.02$ , $25^\circ \text{C}$ .					
0.125	0.976	1.023	19	18	7
0.25	0.944	1.053	22	20	9.3
0.5	0.890	1.109	22.0	19.7	9.0
0.75	0.840	1.167	21.4	19.1	8.9
1.0	0.792	1.227	20.8	18.6	8.9
1.5	0.705	1.357	19.7	17.5	8.8
2.0	0.625	1.503	18.8	16.7	8.85
2.5	0.557	1.655	17.7	15.8	8.74

Azeton,  $c_w = 0.6$ ,  $25^\circ \text{C}$ .

0.5	0.883	1.118	23.4	21.1	9.7
1.0	0.779	1.248	22.1	21.9	9.6
1.5	0.686	1.396	20.7	18.9	9.66

Azeton,  $c_w = 0.02$ ,  $15^\circ \text{C}$ .

0.5	0.890	1.109	22.0	19.7	9.0
1.0	0.793	1.225	20.7	18.6	8.8
1.5	0.705	1.358	19.7	17.5	8.86
2.0	0.627	1.503	18.6	16.7	8.85

Blausäure,  $c_w = 0.5$ ,  $15^\circ \text{C}$ .

0.5	0.993	0.995	1.4	-1.0	-0.2
1.0	0.973	1.000	2.7	0.0	0.0
1.5	0.950	1.007	3.3	0.5	0.2
2.0	0.930	1.013	3.5	0.7	2.8
2.5	0.907	1.025	3.7	1.0	4.3

<sup>24</sup> Setchenow, Mem. de l'Acad. imp. sc. St. Petersburg (7) 22, Nr. 6, 1875, Z. physikal. Chem. 4, 1889, S. 117; M. Randall und C. F. Failey, l.c.



Tabelle 6.

## Kaliumnitrat.

$c_s$	$\frac{1}{f_c}$	$f_m$	$100 b_c$	$100 b_m$	$100 \beta$
Azeton, $c_w = 0.02$ , $15^\circ \text{C}$ .					
0.2	0.984	1.010	8.0	5.0	2.2
0.4	0.963	1.024	9.2	5.7	2.6
0.8	0.920	1.053	10.0	6.2	2.8
1.2	0.870	1.095	10.8	7.2	3.28
1.6	0.821	1.141	11.2	7.7	3.58
Azeton, $c_w = 0.05$ , $25^\circ \text{C}$ .					
0.05	0.997	—	—	—	—
0.1	0.995	—	—	—	—
0.2	0.986	1.008	7.0	4.0	1.7
0.4	0.962	1.025	9.5	6.0	2.7
0.8	0.918	1.056	10.2	6.7	3.0
1.2	0.869	1.097	10.9	7.4	3.35
1.6	0.823	1.139	11.1	7.6	3.58
Azeton, $c_w = 0.1$ , $25^\circ \text{C}$ .					
0.1	0.990	—	—	—	—
0.2	0.983	1.011	8.5	5.5	2.4
0.4	0.968	1.019	8.0	4.7	2.0
0.8	0.920	1.053	10.0	6.3	2.8
1.2	0.871	1.094	10.8	7.1	3.25
1.6	0.818	1.145	11.4	7.9	3.67
Azeton, $c_w = 0.02$ , $15^\circ \text{C}$ .					
0.4	0.961	1.024	10	6.0	2.3
0.8	0.912	1.063	11.0	7.4	3.3
1.2	0.864	1.102	11.3	7.7	3.49
1.6	0.812	1.151	11.7	8.2	3.82
Blausäure, $c_w = 0.5$ , $15^\circ \text{C}$ .					
0.4	1.026	0.958	—6.5	—10.9	—4.7
0.8	1.046	0.925	—5.8	—10.3	—4.2
1.2	1.057	0.900	—4.7	—9.2	—3.8
1.6	1.062	0.878	—3.9	—8.7	—3.5

Tabelle 7.

## Zäsiurnitrat.

$c_s$	$\frac{1}{f_c}$	$f_m$	$100 b_c$	$100 b_m$	$100 \beta$
Azeton, $c_w = 0.1$ , $25^\circ \text{C}$ .					
0.1239	0.991	1.003	7.2	2.4	1.0
0.2463	0.980	1.008	8.1	3.2	1.4
0.4875	0.964	1.013	7.4	2.7	1.2
Azeton, $c_w = 0.1$ , $15^\circ \text{C}$ .					
0.5	0.960	1.016	8.0	3.1	1.4
Blausäure, $c_w = 0.5$ , $15^\circ \text{C}$ .					
0.4	1.037	0.944	—9.2	—15	—6.3
0.6	1.049	0.923	—8.1	—14	—5.8

Tabelle 8.  
Natriumnitrat.

$c_s$	$\frac{1}{f_c}$	$f_m$	$100 b_c$	$100 b_m$	$100 \beta$
Blausäure, $c_w = 0.6$ , $15^\circ \text{C}$ .					
0.4	1.004	0.986	-1	-3.5	-1.5
0.8	0.998	0.979	+0.2	-2.5	-1.2
1.2	0.989	0.977	+0.9	-2.1	-0.85
1.6	0.981	0.972	+1.2	-1.6	-0.77
2.0	0.966	0.975	+1.7	-1.2	-0.55

Tabelle 9.  
Lithiumnitrat.

$c_s$	$\frac{1}{f_c}$	$f_m$	$100 b_c$	$100 b_m$	$100 \beta$
Azeton, $c_w = 0.02$ , $25^\circ \text{C}$ .					
0.520	0.985	0.999	2.9	-0.2	-0.1
1.037	0.969	0.999	3.0	-0.1	-0.04
1.535	0.958	0.996	2.9	-0.3	-0.12
2.046	0.941	0.994	2.9	-0.3	-0.13
Blausäure, $c_w = 0.5$ , $15^\circ \text{C}$ .					
0.507	0.981	1.004	3.8	0.8	0.3
0.974	0.961	1.011	4.0	1.1	0.48
1.461	0.938	1.019	4.2	1.3	0.56
1.948	0.916	1.029	4.3	1.5	0.63

Tabelle 10.  
Harnstoff.

$c_s$	$\frac{1}{f_c}$	$f_m$	$100 b_c$	$100 b_m'^{25}$	$100 \beta'^{25}$
Azeton, $c_w = 0.02$ , $25^\circ \text{C}$ .					
1.0	1.017	0.942	-1.7	-5.8	-2.5
2.0	1.031	0.886	-1.6	-5.9	-2.4
Blausäure, $c_w = 0.5$ , $15^\circ \text{C}$ .					
1.0	1.005	0.954	-0.5	-4.6	-2.0
2.0	1.008	0.907	-0.4	-4.7	-1.9

Tabelle 11.  
Glyzerin.

$c_s$	$\frac{1}{f_c}$	$f_m$	$100 b_c$	$100 b_m'^{25}$	$100 \beta'^{25}$
Azeton, $c_w = 0.02$ , $25^\circ \text{C}$ .					
0.5570	0.939	1.024	10.9	4.1	1.8
1.114	0.876	1.052	11.7	4.1	1.81
1.670	0.822	1.073	10.6	3.6	1.61
2.204	0.781	1.081	10.0	2.9	1.30

$^{25} b' = \frac{c_s}{m_s} b$ ,  $\beta' = \frac{c_s}{m_s} \beta$ ,  $m_s$  = Mole Substanz (Harnstoff, Glyzerin) je 1000 g Wasser.

(Zu Tabelle 11.)

$c_s$	$\frac{1}{f_c}$	$f_m$	$100 b_c$	$100 b_m'^{.25}$	$100 \beta'^{.25}$
Blausäure, $c_w = 0.5$ , $15^\circ \text{C}$ .					
0.564	0.960	1.002	7.1	+0.4	+0.2
1.126	0.923	0.999	6.8	-0.1	-0.004
1.688	0.887	0.995	6.7	-0.3	-0.1
2.251	0.849	0.991	6.7	-0.3	-0.15

Aus den Tabellen kann man entnehmen, daß der Aussalzeffekt sehr abhängig ist von der Natur der auszusalzenden Substanz, wenig von deren Konzentration, wenig von der Temperatur. Der Aussalzeffekt ist abhängig von der Natur des Salzes und dessen Konzentration ungefähr proportional. Die logarithmische Beziehung dürfte mit für viele Zwecke hinreichender Genauigkeit bis zu höheren Konzentrationen anwendbar sein.

6. Die Deutung der Aussalzversuche könnte, da sie in verhältnismäßig konzentrierten Lösungen durchgeführt wurden, vollständig nur an Hand einer allgemeinen Theorie der Mischungen<sup>26</sup> geschehen, die alle chemischen und physikalischen<sup>27</sup> Wechselwirkungen sowohl der aufgelösten Moleküle untereinander, als auch mit den Molekülen des Lösungsmittels berücksichtigt. Durch den Experimentalbefund, daß die Aussalzwirkung ungefähr proportional der Konzentration des Zusatzsalzes ist, wird die Anwendung der Theorie der verdünnten Lösungen verboten. Ein chemischer Effekt, der eine Aussalzwirkung unmittelbar gibt, wäre die Bildung von Ionenhydraten bestimmter chemischer Zusammensetzung wegen des Entzuges des Lösungsmittels. Durch Bildung einer Verbindung zwischen Blausäure und den Ionen der zugesetzten Salze wäre die Umkehrung des Aussalzeffektes an der Blausäure qualitativ verständlich. Die Berechnung bestimmter Hydrationszahlen<sup>28</sup> aus Aussalzversuchen scheint uns aber unzulässig. Wir sind der Ansicht, daß diese Erscheinungen wohl in einzelnen Fällen besonders hervortreten können, daß aber die mehr physikalischen Wirkungen, von denen die Aussalzwirkung im Debye'schen Sinne einen maßgebenden Teil darstellt, berücksichtigt werden müssen.

Der Debye'schen Theorie der Aussalzwirkung liegt die Verteilung von Neutalmolekülen bestimmten Dipolmoments um ein Ion zugrunde. Es muß aus der Umgebung eines Ions unter

<sup>26</sup> W. Nernst, Z. physikal. Chem. 38, 1901, S. 484; H. Jahn, Z. physikal. Chem. 37, 1901, S. 490. <sup>27</sup> Theoretische Behandlung der Salzwirkung wegen des geänderten Binnendruckes (Elektrostriktion, Nernst und Drunde, Z. physikal. Chem. 15, 1894, S. 79) (H. v. Euler, Z. physikal. Chem. 31, 1899, S. 368) und des damit verschobenen, inneren Wassergleichgewichtes: G. Tammann, Z. anorg. Chem. 158, 1926, S. 25. Die Theorie der Elektrostriktion (s. a. T. J. Webbs, Journ. Amer. Chem. Soc. 48, 1926, S. 2589) und die elektrostatische Theorie der Aussalzwirkung haben grundlegende Punkte gemeinsam. <sup>28</sup> Glasstone und Mitarbeiter, l. c.



sonst gleichen Umständen die Substanz niedrigerer Dielektrizitätskonstante zugunsten der höherer verdrängt werden. Im Falle hinreichend verdünnter Lösungen gilt für den Aktivitätskoeffizienten eines Nichtelektrolyten in einer Salzlösung nach dieser Theorie die Beziehung:

$$\frac{1}{f} = 1 - \frac{4\pi N}{1000} \sum c_J J_J \quad (7)$$

$$J_{J_1} = \int_{a_J}^{\infty} \left(1 - e^{-\frac{R^4}{r^4}}\right) r^2 dr \quad \text{wenn } D = D_0 (1 - \alpha c_w) \quad (8)$$

$$J_{J_2} = \int_{a_J}^{\infty} \left(1 - e^{+\frac{R^4}{r^4}}\right) r^2 dr \quad \text{wenn } D = D_0 (1 + \alpha c_w) \quad (8a)$$

$$R^4 = \alpha \frac{z_J^2 \varepsilon^2 10^3}{8\pi N k T D} \quad \alpha > 0 \quad (9)$$

(Der Index  $J$  bezieht sich auf ein Ion [Wertigkeit  $z_J$ , Radius  $a_J$ ],  $D$  = Dielektrizitätskonstante,  $D$  der Lösung des Nichtelektrolyten,  $D_0$  des Wassers, die universellen Konstanten sind wie gewöhnlich bezeichnet.)

Bei der Ableitung werden die üblichen Vernachlässigungen der Theorie der verdünnten Lösungen gemacht, von Sättigungserscheinungen in der Nähe des Ions wird abgesehen. Für den Fall, daß die Dielektrizitätskonstante der Lösung des Nichtelektrolyten kleiner ist als die des Lösungsmittels (8), kann das Integral im Ausdruck des Aktivitätskoeffizienten dargestellt werden durch:

$$J_1' = R^4 \left[ 1.21 - \frac{1}{3} \left( \frac{a}{R} \right)^3 \right] \quad (8')$$

$$J_1'' = \frac{R^4}{a} \left[ 1 - \frac{1}{2! 5} \left( \frac{R}{a} \right)^4 + \dots \right] \quad (8'')$$

Es gilt die erste Formel für  $R > a$ , die zweite für  $R < a$ . Für den Fall verschwindender Ionenradien ist die Aussalzwirkung endlich und von den individuellen Eigenschaften des Ions bis auf die Wertigkeit unabhängig. Das wird auch physikalisch gefordert, weil auch ein beliebig kleines Ion, dadurch daß es aufgelöste Substanz vollständig aus seiner unmittelbaren Umgebung verdrängt, im ganzen doch nur einen endlichen Effekt hervorbringen kann. Für den Fall der Umkehrung der Aussalzwirkung hätte ein Ion von verschwindendem Radius nach (8a) eine beliebig große Einsalzwirkung. Wir sind der Ansicht, daß dieses Ergebnis der Theorie völlig sinngemäß und nicht durch Vernachlässigungen entstanden ist. Sieht man nämlich von den endlichen Dimensionen des Ions und der aufgelösten Substanz ab, so müßte an der Stelle des Ions<sup>29</sup> eine

<sup>29</sup> Rein formal wäre als untere Grenze bei der Integration der kleinste Abstand des Moleküls vom Ionenmittelpunkt, also etwa die Summe von Ionen- und Molekülradius, einzusetzen.

über alle Grenzen steigende Anreicherung der Substanz eintreten, weil ja die Feldstärke dort unendlich groß würde. Ist der Radius größer als  $R$ , so läßt sich auch in diesem Fall das Integral entwickeln.

$$J_2 = -\frac{R^4}{a} \left[ 1 + \frac{1}{2! \cdot 5} \left( \frac{R}{a} \right)^4 + \dots \right] \quad (8'a)$$

Für den umgekehrten Fall beschränken wir uns auf den Hinweis, daß die Einsalzwirkung mit sinkendem Ionenradius sehr stark steigen muß. Wir glauben aber nicht, daß dann der Radius des Ions allein maßgebend bleibt, denn für den Fall sehr starker Einsalzwirkung wird die geometrisch-elektrische Konfiguration von Ion und Molekül von Einfluß sein. Deshalb wird man zumindest für wässrige Lösungen mit der oben gegebenen Entwicklung sinngemäß das Auslangen finden <sup>30</sup>.

Die Debye'sche Darstellung gilt eigentlich nur für die Extrapolation auf sehr verdünnte Elektrolytlösungen, bei höherer Konzentration wird der Effekt geschwächt durch die gegenseitige Beeinflussung der Ionen <sup>31</sup>. An Stelle von (8') und (8'') gilt dann in erster Annäherung:

$$J_1'(x) = R^3 \left[ 1 \cdot 21 - \frac{1}{3} \left( \frac{a}{R} \right)^3 - \frac{3}{2} x R + \dots \right]$$

$$J_1''(x) = \frac{R^4}{a} \left[ 1 - \frac{3}{2} x a \right], \quad x^2 = \frac{4\pi\epsilon^2 N}{DkT10^3} \sum c_J z_J^2,$$

wobei die erste Formel für kleine, die zweite für große Ionenradien gilt. Aus diesen Formeln ist zu ersehen, daß schon in verhältnismäßig verdünnten Lösungen eine deutliche Schwächung des elektrischen Feldes eintreten wird, und daß diese Schwächung für sich wieder abhängig ist von den individuellen Eigenschaften der Ionen, durch die sich auch die Aktivitätskoeffizienten gleichwertiger Ionen in nicht mehr hoch verdünnten Lösungen unterscheiden.

Wir haben die charakteristische Länge der Debye'schen Theorie der Aussalzwirkung für Azeton nach den Messungen wässriger Azetonlösungen von D r u d e berechnet. Für kleine Konzentrationen ist die Dielektrizitätskonstante gut darstellbar <sup>32</sup> durch:  $D = D_0 (1 - 0.036 c_w)$ . Danach ist die charakteri-

<sup>30</sup> Es ist dies ein Übergangsfall zwischen physikalischer Wechselwirkung und der Bildung einer chemischen Verbindung. Auf Fälle, bei denen formal ein Unterschied der beiden Betrachtungsweisen auftritt, hoffen wir nach Vermehrung des experimentellen Materials über Einsalzwirkung zurückzukommen. <sup>31</sup> Ph. Groß, Monatsh. Chem. 53-54, 1929, S. 449, bzw. Sitz. Ak. Wiss. Wien (IIb) 138, Suppl. 1929, S. 449.

<sup>32</sup> Wir verwendeten die auf die neuen Normalwerte umgerechneten Angaben in den I. C. T. Fehler durch anormale Dispersion dürften für die verdünnten Lösungen des uns interessierenden Bereiches belanglos sein.

stische Länge für Azeton gleich  $R_{Az.} = 2.03 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ . Die Messungen der Dielektrizitätskonstante wässriger Blausäurelösungen lassen sich durch eine einfache Funktion nicht gut darstellen. Wir haben ziemlich willkürlich durch sämtliche Meßpunkte eine Gerade gelegt, die der Formel entspricht:  $D = D_0 (1 + 0.0039 c_w)$ ,  $R_{HCN} = 1.2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ . Die Messungen geben aber unzweifelhaft den Anstieg der Dielektrizitätskonstante mit der Blausäurekonzentration. Die oben angeführten Werte für  $R$  ergeben für den Grenzwert der Aussalzwirkung den Aktivitätskoeffizienten:  $\frac{1}{f} = 1 - 0.167 c_s$  bzw.  $\frac{1}{f} = 1 - \frac{0.26}{a} c_s$  für Azeton<sup>33</sup> und  $\frac{1}{f} = 1 + \frac{0.027}{a} c_s$  für Blausäure, wenn der Ionenradius in Angström-Einheiten angegeben wird. Man darf beim Vergleich der berechneten<sup>34</sup> und der gefundenen Aussalzkoeffizienten numerische Übereinstimmung aus den folgenden, zum Teil schon diskutierten Gründen nicht erwarten. Die Fehler, die durch Anwendung der Gesetze der verdünnten Lösungen gemacht werden, können, wie man aus dem Vergleich der Werte  $f_m$  und  $f_c$  sieht, beträchtlich sein. Der Einfluß der Ionenwolke bedingt schon in den verdünntesten Lösungen, bei denen der Aussalzeffekt mit einiger Sicherheit meßbar ist, Korrekturen von mehr als 20%. Die Annahme, daß die Salze bei den verhältnismäßig hohen Konzentrationen vollkommen dissoziiert sind, ist nicht sichergestellt. Die Größe des beim Azeton gemessenen Effektes stimmt aber bei Kaliumchlorid, Kaliumnitrat und Zäsiumnitrat mit der Theorie ungefähr überein. Die Messungen an Kaliumnitrat und Zäsiumnitrat für Azeton und Blausäure miteinander verglichen und verglichen mit Harnstoff als Nichtelektrolyten zeigen, daß die Forderungen der Debye'schen Theorie, insbesondere die nach Umkehrung des Aussalzeffektes — gemessen an den Aktivitätskoeffizienten  $f_m$  — erfüllt sind. Bei Kaliumchlorid zeigt sich die Umkehrung des Effektes nur bei ganz kleinen Konzentrationen. Doch spricht der große Unterschied zwischen der starken Aussalzwirkung am Azeton und der fast verschwindenden an der Blausäure durchaus für die Theorie Debye's. Dem Verhalten der erwähnten Nitrats entspricht auch Natriumnitrat<sup>34</sup>. Auch das Lithiumnitrat widerspricht unseres Erachtens der Debye'schen Theorie nicht. Der Aussalzeffekt von Lithiumnitrat ist im allgemeinen klein, wesentlich kleiner als der der übrigen Salze. Man muß also annehmen,

<sup>33</sup> Die Zahlen sind für 25° bei Azeton und 15° bei Blausäure gerechnet. Die theoretischen Koeffizienten  $\frac{1}{c_s} (1 - \frac{1}{f})$  wachsen um etwa 10/100 pro Grad C. <sup>34</sup> Wobei man jedenfalls bestimmte (numerische), anderweitig genügend sichergestellte Annahmen über den Ionenradius machen müßte. <sup>35</sup> Wie aus dem Vergleich unserer Werte mit der Zusammenstellung von Randall und Failey geschlossen werden kann. Inzwischen begonnene Messungen bestätigen diese Vermutung.



daß der elektrostatische Effekt hier von anderen vielleicht mehr chemischen Effekten verdeckt wird. Man darf überhaupt die Umkehrung des Effektes nur bei den Salzen erwarten, die im allgemeinen Aussalzwirkung in der für die charakteristischen Salze typischen Größe zeigen. Die erwähnte geringe Temperaturabhängigkeit des Aussalzeffektes und die geringfügige Abhängigkeit von der Konzentration des Nicht-elektrolyten in den diesbezüglichen Versuchen an Azeton stehen in Übereinstimmung mit der elektrostatischen Theorie.

---

# Zur Kenntnis der Cannizzaroschen Reaktion

Von

Gunther Lock

Aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Februar 1930)

Über den Einfluß von Substituenten auf die als Cannizzaro-Reaktion bekannte Disproportionierung von Aldehyden bei Gegenwart von Alkalien zu den entsprechenden Benzylalkoholen und Benzoesäuren war bis vor kurzem nur bekannt, daß Phenolaldehyde<sup>1</sup> sie nicht zeigen, während Nitro-Derivate bei Anwendung konzentrierteren Alkalis andere Reaktionsprodukte wie Azo-benzoesäuren<sup>2</sup> und amorphe Säuren unbekannter Konstitution<sup>3</sup> ergeben. Da aber bei den Nitrobenzaldehyden vorerst Disproportionierung stattfindet, bestehen diese Reaktionen in nachträglichen Veränderungen der anfangs gebildeten Reaktionsprodukte der Disproportionierung.

Von den Oxy-aldehyden geben nur jene keine Disproportionierung, welche in *o*- oder *p*-Stellung zur Aldehydgruppe eine Hydroxylgruppe enthalten, während z. B. *m*-Oxy-benzaldehyd, wie auch dessen 6-Brom-, 4- und 6-Nitro- und 4-Methoxyderivat die Cannizzaro-Reaktion eingehen<sup>4</sup>.

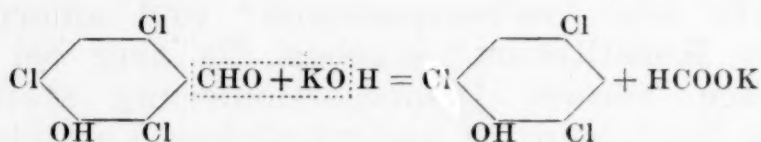
Von Halogenderivaten des Benzaldehydes wurden bisher nur das *o*- und *p*-Chlorderivat untersucht<sup>3</sup>, wobei das Chloratom keinen wesentlichen Einfluß auf die Reaktionsfähigkeit der Aldehydgruppe im Sinne der Cannizzaro-Reaktion auszuüben scheint. Ebenso verhalten sich, wie bisher unveröffentlichte Versuche zeigten, *o*-Jod-, *m*-Chlor-, *m*-Brom- und *p*-Jodbenzaldehyd unter Bildung der entsprechenden Benzylalkohole und Benzoesäuren. Bei Versuchen mit Halogenderivaten, welche außerdem noch eine metaständige Hydroxylgruppe enthielten, wurden Verbindungen beobachtet, welche ganz abweichend von den übrigen *m*-Oxy- wie auch Halogenderivaten nicht nur die Disproportionierung nicht eingehen, sondern in ganz anderer Richtung reagieren, indem die Formylgruppe quantitativ eliminiert wird.

Der 2-Chlor-3-oxy-benzaldehyd geht unter dem Einfluß von 50%iger Kalilauge glatt in den 2-Chlor-3-oxy-benzylalkohol, welcher durch Analyse wie auch durch ein Derivat gekennzeichnet wurde, und in die bekannte 2-Chlor-3-oxybenzoesäure über. Ebenso reagiert der bereits früher untersuchte 6-Brom-3-oxy-benzaldehyd mit Ätzkali unter Dispro-

<sup>1</sup> Cannizzaro, Liebigs Ann. 98, 1856, S. 188. <sup>2</sup> Johann Maier, Ber. D. ch. G. 24, 1901, S. 4132. <sup>3</sup> Raikow und Raschtanow, Öst. Chem. Ztg. 5, 1902, S. 169.

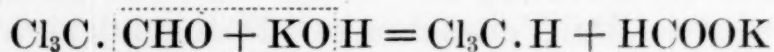
portionierung<sup>4</sup>. Anders hingegen verhalten sich das 2,6-Dichlor- und das 2,4,6-Trichlorderivat des *m*-Oxy-benzaldehyds wie auch dessen 2,4,6-Tribromprodukt. Der äußere Verlauf dieser Reaktionen ist dem einer Disproportionierung sehr ähnlich, nur etwas träger. Bei der wie früher durchgeführten Aufarbeitung, wobei durch Ausäthern in bikarbonatalkalischer Lösung der Alkohol und durch darauffolgendes Ansäuern der alkalischen Lösung die Säure isoliert werden kann, konnte letztere überhaupt nicht beobachtet werden, während an Stelle des Alkohols das entsprechende Halogenphenol, nämlich 2,4-Dichlor-, 2,4,6-Trichlor- bzw. 2,4,6-Tribromphenol erhalten wurde.

Es ist also die Aldehydgruppe durch Wasserstoff ersetzt worden, und zwar fast quantitativ (94 bzw. 90% d. Th.) ohne daß außer Ameisensäure weitere Reaktionsprodukte zu beobachten gewesen wären.

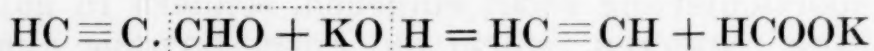


Die Ameisensäure wurde durch Wasserdampfdestillation abgetrennt und mit Natronlauge titriert. In diesen Formatlösungen wurde der Ameisensäuregehalt durch Reduktion von Sublimat zu Kalomel<sup>5</sup> quantitativ ermittelt. Insgesamt wurden auf diese Weise 94.5% der berechneten Menge Ameisensäure nachgewiesen. Die gefundene Gesamtazidität ist nur um zirka 3–6% höher als die durch die Sublimatmethode nachgewiesene Ameisensäuremenge.

Dieses überraschende Resultat, die Eliminierung der Aldehydgruppe unter dem Einfluß von Alkalien hat große Ähnlichkeit mit zwei Reaktionen in der aliphatischen Reihe, nämlich der Chloralspaltung durch Alkalien in Chloroform und Ameisensäure<sup>6</sup>



und der Spaltung des Propargylaldehyds durch Alkalien in Azetylen und Ameisensäure<sup>7</sup>:



Bei der Chloroformbildung aus Chloral wird als Ursache der Abspaltung der Aldehydgruppe die Substitution durch die drei Chloratome angegeben, während bei der Spaltung des Propargylaldehyds sicherlich die dreifache Bindung denselben Effekt hervorruft. Auf ähnliche Weise könnte man im Falle des 2,6-Dichlor-, 2,4,6-Trichlor- oder 2,4,6-Tribromderivates

<sup>4</sup> Ber. D. ch. G. 62, 1929, S. 1177. <sup>5</sup> J. prakt. Chem. (2) 80, 1909, S. 368; J. prakt. Chem. (2) 83, 1911, S. 323. <sup>6</sup> Liebigs Ann. 1, 1832, S. 197. <sup>7</sup> Ber. D. ch. G. 31, 1898, S. 1023.



des *m*-Oxy-benzaldehyds die zwei- bzw. dreifache Substitution mit „negativen“ Gruppen als Ursache der Eliminierung der Aldehydgruppe annehmen.

In diesem Hinblick erschien das Verhalten eines Di-Substitutionsproduktes des *m*-Oxy-benzaldehyds interessant, welches nicht wie das oben genannte 2,6-Dichlorderivat die beiden Halogenatome in den zwei benachbarten Stellungen zur Aldehydgruppe, sondern in *o*- und *p*-Stellung enthält, wie z. B. das leicht zugängliche 4,6-Dibromderivat des *m*-Oxy-benzaldehyds. Eigentümlicherweise gibt dieses Produkt keine Eliminierung der Aldehydgruppe, sondern in glatter Reaktion Disproportionierung zu einem 4,6-Dibrom-3-oxy-benzylalkohol, welcher durch Analyse eines Derivates festgelegt wurde, und zu der bereits bekannten 4,6-Dibrom-3-oxy-benzoesäure.

Es scheint also die Eliminierung der Aldehydgruppe nur dann stattzufinden, wenn beide zu ihr benachbarten Wasserstoffatome substituiert sind. Weitere Versuche, besonders die Einwirkung von Alkalien auf di-ortho-substituierte Aldehyde, sind im Gange.

### Beschreibung der Versuche.

(Mitbearbeitet von Wilhelm Hosaeus jun.)

#### Chlorierung des *m*-Oxy-benzaldehyds.

Die Chlorierung wurde nach den Angaben von Hodgson und Beard<sup>8</sup> durchgeführt. Die Vorschrift ist in manchem unvollständig, z. B. die Angabe, daß bei 15° chloriert wurde, läßt im Zweifel, ob dies die Anfangstemperatur ist oder die Temperatur, auf der während der ganzen Chlorierung gehalten wurde. Daß dies aber nicht nur für das quantitative, sondern auch für das qualitative Resultat von Bedeutung ist, zeigte ein Versuch, bei dem ein Mol Chlorgas in die Eisessiglösung des Oxy-benzaldehyds eingeleitet wurde, bei gleichzeitiger Außenkühlung auf 15° während der ganzen Chlorierung. Nach kurzer Zeit erstarrte die Eisessiglösung, so daß eine homogene Chlorierung nicht mehr möglich war. Tatsächlich konnte kein Monoprodukt, wohl aber eine beträchtliche Menge 2,6-Dichlorprodukt isoliert werden. Aus diesem Grunde wurde die von den genannten Autoren angegebene Konzentration an Eisessig größer gewählt und die Außenkühlung weggelassen. Auch bezüglich der Ausbeuten ist zu bemerken, daß Hodgson und Beard meist Rohausbeuten angeben, während unsere sich stets auf schmp.-reines Material beziehen.

Die Chlorierungen wurden mit Chlorgas, welches auf die übliche Weise aus der berechneten Menge Kaliumpermanganat und konzentrierter Salzsäure hergestellt und durch Kohlensäure verdünnt wurde, durchgeführt, da bei Anwendung von

<sup>8</sup> Journ. Chem. Soc. London 1926, S. 147; Chem. Centr. I., 1926, S. 2573.

Bombenchlor Wägungen bei Versuchen mit geringeren Ansätzen weniger genau durchzuführen sind und öfters Resultate erhalten wurden, die mit den abgewogenen Chlormengen nicht in Übereinstimmung zu bringen waren.

### 2-Chlor-3-oxy-benzaldehyd.

**Darstellung:** 24.4 g ( $\frac{1}{5}$  Mol) *m*-Oxy-benzaldehyd wurden in 100 g Eisessig gelöst und mit Kohlensäure verdünntes Chlorgas (aus 12.7 g Kaliumpermanganat und 84 cm<sup>3</sup> Salzsäure *d* 1.19) eingeleitet. Die Chlorierung wurde, ohne die auftretende Reaktionswärme durch Kühlung zu mäßigen, innerhalb drei Stunden durchgeführt. Beim Erkalten erstarrt das Reaktionsprodukt, welches durch Absaugen isoliert wird: 8 g vom Schmp. 134°. Das Filtrat wird durch Destillation auf 20 cm<sup>3</sup> eingengt und die beim Erkalten ausgeschiedenen Kristalle auf gleiche Weise isoliert: 5.2 g vom Schmp. 131°. Beide Fraktionen werden gemeinsam aus 60 cm<sup>3</sup> 50%iger Essigsäure umkristallisiert und sofort Schmp. rein erhalten. Ausbeute: 10.2 g vom Schmp. 139° (korr.), d. s. 32.6% d. Th. Aus den Destillationsrückständen der vereinigten Mutterlaugen konnte durch weitere Kristallisation aus verdünnter Essigsäure kein einheitliches Chlorierungsprodukt in nennenswerter Menge mehr gewonnen werden. Die nicht einheitlichen Nebenprodukte der Chlorierung wurden, wie später angegeben wird, durch weitere Chlorierung auf 2,4,6-Trichlor-3-oxy-benzaldehyd verarbeitet.

**Disproportionierung:** 7.8 g ( $\frac{1}{20}$  Mol) Substanz vom Schmp. 139° wurden mit 40 cm<sup>3</sup> 50%iger Kalilauge versetzt und so lange auf 60—70° (Innentemperatur) am Wasserbad erhitzt, bis das anfangs ausgefallene gelbe Phenolat in Lösung gegangen war, wozu drei Stunden benötigt wurden. Die in einer früheren Mitteilung<sup>4</sup> näher beschriebene Aufarbeitung ergab 5 g Rohalkohol vom Schmp. 129°, welcher beim Umkristallisieren aus Toluol auf 132° (korr.) steigt. Eine weitere Kristallisation aus Benzol hatte keine Schmelzpunkterhöhung zur Folge. Erhalten wurden 3.45 g, d. s. 87% d. Th.

0.1018 g Substanz gaben 0.092 g AgCl (Carius)

0.1111 g       "       "       0.1007 g AgCl (       "       ).

C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>Cl. Ber.: Cl 22.37%.

Gef.: Cl 22.36, 22.42%.

Der 2-Chlor-3-oxy-benzylalkohol bildet farblose Kristalle, welche in Alkohol und Äther leicht löslich sind, wenig löslich aber in kaltem Benzol, Toluol und Chloroform, leichter in der Siedehitze. Bleiazetat wirkt auf die wässrige Lösung nicht sichtlich ein, wohl aber Bleiessig, welcher ebenso wie Bromwasser einen farblosen Niederschlag hervorruft. Eisen(3)-chlorid gibt eine blauviolette Färbung. Von konzentrierter Schwefelsäure wird dieser Alkohol mit roter Farbe aufgenommen. Ammoniakalische Silbernitratlösung wird nicht reduziert.



**Darstellung des Methyläthers:** 1.6 g ( $\frac{1}{100}$  Mol) 2-Chlor-3-oxy-benzylalkohol wurden in 10 cm<sup>3</sup> Methanol gelöst und mit 0.56 g Kaliumhydroxyd und 2 g Jodmethyl vier Stunden im Einschlußrohr auf 100° erhitzt. Vor Öffnen des Rohres, in welchem ziemlicher Überdruck herrscht, wird es zweckmäßig mit einer Eis-Kochsalzmischung gekühlt, da sonst ein Teil des Röhreninhalts verspritzt. Nach Vertreiben des überschüssigen Jodmethyls und des Methanols am Wasserbade wurde der Rückstand in Äther aufgenommen und mit verdünnter Kalilauge gewaschen. Der leicht kristallisierende Ätherrückstand wurde durch Umkristallisieren aus Ligroin gereinigt bis zum konstanten Schmp. 107—108° (korr.)

0.0502 g Substanz gaben 0.0415 g AgCl (Carius).

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>Cl. Ber.: Cl 20.55 %.

Gef.: Cl 20.45 %.

Die neben dem Alkohol bei der Disproportionierung gebildete Säure war nach einmaligem Umkristallisieren aus Wasser rein. Aus der Mutterlauge wurden weitere Säuremengen gewonnen. Insgesamt wurden 4.15 g der bekannten 2-Chlor-3-oxy-benzoesäure vom Schmp. 156° erhalten (96% d. Th.), deren wässrige Lösung violette Eisen(3)chloridreaktion zeigte.

#### 2,6-Dichlor-3-oxy-benzaldehyd.

**Darstellung:** Die Chlorierung zum Diprodukt wurde analog der beim Monoprodukt angegebenen durchgeführt, nur wurde die doppelte Menge Chlor eingeleitet. Die beim Erkalten des Reaktionsgemisches ausgefallenen Kristalle (22.2 g) zeigten schon den Schmp. 137° und waren nach einmaligem Umkristallisieren aus kochendem Wasser rein. Es wurden 19.7 g vom Schmp. 140.5° (korr.) erhalten, d. s. 51.5% d. Th. Aus den Mutterlaugen konnte nichts Einheitliches mehr isoliert werden.

**Eliminierung der Aldehydgruppe:** 7.7 g Substanz ( $\frac{1}{25}$  Mol) vom Schmp. 140.5° wurden bei 60—70° in 50 cm<sup>3</sup> 50%ige Kalilauge eingetragen. Das anfangs ausgefallene gelbe Phenolat geht sehr langsam in Lösung, während ein farbloser, kristallinischer Niederschlag auftritt. Erst nach vierstündigem Erhitzen war alles Phenolat verschwunden. Beim Erwärmen auf 80° trat völlige Lösung ein. Nach Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure konnte intensiver Geruch nach Halogenphenolen beobachtet werden. Aus der mit Natriumbikarbonat übersättigten Lösung wurden durch Extraktion mit Äther 6.1 g 2,4-Dichlorphenol vom Schmp. 42° erhalten, d. s. 93.8% d. Th.

**Darstellung des Benzoates:** 1.6 g ( $\frac{1}{100}$  Mol) 2,4-Dichlorphenol wurden in 40 cm<sup>3</sup> Natronlauge (enthaltend

<sup>9</sup> Kohn und Sußmann, Monatsh. Chem. 46, 1925, S. 539, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 134, 1925, S. 539.



0.4 g Natriumhydroxyd) gelöst und mit 1.4 g ( $\frac{1}{100}$  Mol) Benzoylchlorid, welches in zwei Teilen eingetragen wurde, geschüttelt. Schon nach kurzer Zeit bildet sich ein farbloser Niederschlag, welcher nach Umkristallisieren aus Alkohol den Schmp. 96.5° zeigt. Der Schmp. und der Misch-Schmp. des auf gleiche Weise dargestellten Benzoates von 2,4-Dichlorphenol, welches nach M. Kohn und S. Sußmann<sup>9</sup> durch direkte Chlorierung von Phenol in Eisessig dargestellt wurde, lagen bei 95.5°.

#### 2,4,6-Trichlor-3-oxy-benzaldehyd.

Darstellung: 16 g der bei vorhergehenden Chlorierungen des *m*-Oxybenzaldehyds erhaltenen Rückstände, aus denen keine einheitlichen Chlorierungsprodukte mehr zu isolieren waren, wurden in möglichst wenig Eisessig gelöst und wieder Chlorgas eingeleitet, bis keine Gewichtszunahme mehr zu beobachten war, dazu waren zirka zwei Stunden nötig. Auf analoge Weise wie früher wurden durch mehrmaliges Umkristallisieren aus 50%iger Essigsäure 14 g vom Schmp. 113° erhalten.

Eliminierung der Aldehydgruppe: 2.8 g ( $\frac{1}{80}$  Mol) Substanz vom Schmp. 113° wurden ebenso wie das Dichlorderivat mit 20 cm<sup>3</sup> 50%iger Kalilauge durch vier Stunden auf 60–70° erwärmt. Gegen Ende der Reaktion trat Trübung der Lösung ein, schließlich erstarrte sie. Ausäthern der bikarbonatalkalischen Lösung und Kristallisation des Ätherrückstandes aus 50%iger Essigsäure ergab 2.2 g 2,4,6-Trichlorphenol vom Schmp. 68°, d. s. 89.9% d. Th. Ein Misch-Schmp. mit einem durch direkte Chlorierung von Phenol erhaltenen Produkt lag bei 67.5°.

Darstellung des Benzoats: 1.9 g wurden auf die beim Dichlorphenol angegebene Weise in die Benzoylverbindung übergeführt. Nach mehrmaliger Kristallisation aus Alkohol wurden Kristalle vom Schmp. 73–74° erhalten. Da in der Literatur<sup>10</sup> der Schmp. des 2,4,6-Trichlorphenylbenzoats mit 70° angegeben ist, wurde es auch aus Trichlorphenol, welches durch direkte Chlorierung von Phenol erhalten wurde, hergestellt, wobei ebenfalls der Schmp. und Misch-Schmp. 73–74° beobachtet werden konnte.

#### 4,6-Dibrom-3-oxy-benzaldehyd.

Darstellung: Die Dibromierung wurde der Monobromierung analog durchgeführt<sup>11</sup>. 12.2 g ( $\frac{1}{10}$  Mol) *m*-Oxybenzaldehyd, in 50 cm<sup>3</sup> Chloroform suspendiert, wurden mit 32 g Brom in 30 cm<sup>3</sup> Chloroform versetzt. Der nach dem Vertreiben des Lösungsmittels verbleibende Rückstand ergab nach Kristallisation aus 50%iger Essigsäure 19.6 g vom Schmp. 139°, d. s. 70% d. Th.

<sup>10</sup> Daccomo, Ber. D. ch. G. 78, 1885, S. 1164. <sup>11</sup> Ber. D. ch. G. 62, 1929, S. 1177, Fußnote 20.

**Disproportionierung:** 18.7 g ( $\frac{1}{15}$  Mol) Substanz vom Schmp. 139° wurden in 80 cm<sup>3</sup> 50%ige Kalilauge eingetragen und drei Stunden auf 60–70° bis zum Verschwinden des gelben Phenolats erhitzt. Es fiel eine graue, kristallinische Masse aus, welche auch beim Erhitzen auf 80° nicht in Lösung ging. Nach weiterem zweistündigem Erhitzen wurde angesäuert, mit Natriumbikarbonat übersättigt und ausgeäthert. Es wurden 10 g Ätherrückstand erhalten, welcher durch Kristallisation aus 50%iger Essigsäure gereinigt wurde.

Der 4,6-Dibrom-3-oxy-benzylalkohol kristallisiert aus verdünnter Essigsäure in rötlichen Nadeln vom Schmp. 161.5° (korr.), welcher auch bei weiterer Kristallisation aus kochendem Toluol konstant blieb. Die Löslichkeitsverhältnisse gleichen denen des 2-Chlor-3-oxy-benzylalkohols. Eisen-(3)chlorid gibt mit der wässrigen Lösung eine schwache Violett-färbung, während neutrales und basisches Bleiazetat, Bromwasser und ammoniakalische Silbernitratlösung keine charakteristischen Reaktionen hervorrufen. Von konzentrierter Schwefelsäure wird er mit schmutzigbrauner Farbe und rotvioletter Fluoreszenz gelöst.

**Darstellung des Methyläthers:** 2.82 g ( $\frac{1}{100}$  Mol) dieses Alkohols wurden in der berechneten Menge methylalkoholischer Kalilauge gelöst und mit überschüssigem Jodmethyl versetzt. Nach mehrtägigem Stehen kristallisierte der Methyläther in feinen Nadeln aus. Die Reaktion wurde durch Kochen am Rückflußkühler vervollständigt. Durch Umkristallisieren aus Methanol wurden 2.1 g Methyläther vom Schmp. 138.5–139° (korr.) erhalten, d. s. 70% d. Th.

0.1557 g Substanz gaben 0.1977 g AgBr (Carius).

$C_8H_7O_2Br_2$ . Ber.: Br 54.05%.

Gef.: Br 54.04%.

In der Mutterlauge bleibt unverbrauchter Alkohol, welcher in Methanol leichter löslich ist, zurück.

Die bei der Aufarbeitung der Disproportionierung erhaltene bikarbonatalkalische Lösung wurde angesäuert und die ausgefallene Säure durch Ausäthern isoliert. Der Ätherrückstand wurde aus 125 cm<sup>3</sup> kochendem Wasser umkristallisiert. Es wurden 8.6 g der bekannten 4,6-Dibrom-benzoesäure<sup>12</sup> vom Schmp. 201°, d. s. 87% d. Th., erhalten.

#### 2,4,6-Tribrom-3-oxy-benzaldehyd.

**Darstellung:** Das Tribromderivat konnte analog der Bildung des Monobrom- bzw. Dibromderivats durch Bromierung des *m*-Oxy-benzaldehyds in Chloroform mit der berechneten Menge Brom nicht hergestellt werden, entgegen einer Angabe von Hodgson und Beard<sup>13</sup>. 12.2 g ( $\frac{1}{10}$  Mol)

<sup>12</sup> Coppadoro, Gazz. chim. 32, II, S. 337. Robertson, Journ. Chem. Soc. London 81, S. 1483. <sup>13</sup> Journ. Chem. Soc. London 127, 1925, S. 875; Chem. Centr. II, 1925, S. 21.



*m*-Oxy-benzaldehyd wurden, wie beim Diderivat angegeben worden ist, mit 48 g ( $\frac{3}{10}$  Mol) Brom bromiert. Die Reaktionslösung wurde über Nacht stehen gelassen und dann noch einige Stunden am Rückflußkühler gekocht. Trotzdem war nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels noch viel unverbrauchtes Brom vorhanden. Beim Umkristallisieren wurde fast quantitativ 4,6-Dibrom-3-oxy-benzaldehyd vom Schmp. 139° erhalten. Es bleibt also unter diesen Bedingungen die Bromierung beim Diderivat stehen, trotz überschüssigen Broms.

Dagegen konnte das Tribromderivat durch Bromieren in Eisessig nach Krause<sup>14</sup> erhalten werden: 12.2 g ( $\frac{1}{10}$  Mol) *m*-Oxy-benzaldehyd wurden in der zehnfachen Menge Eisessig in der Wärme gelöst, allmählich eine Lösung von 50 g Brom in 20 cm<sup>3</sup> Eisessig zugegeben und schließlich eine Stunde am Wasserbad erwärmt. Die Lösung wurde in  $\frac{3}{4}$  l Wasser gegossen und die Fällung aus 50%iger Essigsäure umkristallisiert. Ausbeute: 32.5 g vom Schmp. 119.5°.

Eliminierung der Aldehydgruppe: 14.4 g ( $\frac{1}{25}$  Mol) Substanz vom Schmp. 119.5° wurden wie früher mit 50 cm<sup>3</sup> 50%iger Kalilauge übergossen und unter Rühren auf 60–70° erhitzt. Schon nach einer halben Stunde ist fast alles gelbe Phenolat umgesetzt. Nach insgesamt zweistündigem Erhitzen wurde die ausgefallene kristallinische Masse mit Wasser in Lösung gebracht und auf die gewohnte Weise aufgearbeitet. Der Ätherrückstand (13 g) wurde in 250 cm<sup>3</sup> 50%iger Essigsäure heiß gelöst und von einem geringen öligen Rückstand abgegossen. Beim Erkalten wurden 11.1 g 2,4,6-Tribromphenol vom Schmp. 93.5° und durch Fällung der Mutterlauge mit Wasser weitere 0.9 g erhalten, insgesamt also 12 g, d. s. 93.7% d. Th. Durch eine weitere Kristallisation wurde der in der Literatur angegebene Schmp. 95° erreicht, welcher auch beim Vermischen mit einer durch direkte Bromierung von Phenol erhaltenen Substanz keine Depression zeigte.

Darstellung des Methyläthers: 3.3 g ( $\frac{1}{100}$  Mol) 2,4,6-Tribromphenol wurden in der berechneten Menge Kalilauge gelöst und mit 2 g Dimethylsulfat geschüttelt. Es fällt sofort der Methyläther aus, bis schließlich das Reaktionsgemisch erstarrt. Durch Erwärmen auf dem Wasserbade wird die Reaktion zu Ende geführt, worauf mit überschüssiger Kalilauge erwärmt wurde. Beim Abkühlen erstarrt das abgeschiedene Öl sofort. Die alkalische Lösung wurde abgegossen und die Kristallmasse aus Alkohol umkristallisiert. Ausbeute: 3 g vom Schmp. und Misch-Schmp. 88°.

Bestimmung der Ameisensäure: Die nach der Isolierung des Tribromphenols zurückbleibende bikarbonatalkalische Lösung wurde mit Phosphorsäure angesäuert und

<sup>14</sup> Ber. D. ch. G. 32, 1899, S. 122; Krause erwähnt die Bromierung in Eisessig zum Triderivat, ohne nähere Angaben zu machen, unter Hinweis auf eine schwer zugängliche Dissertation (Heidelberg 1893).



zwei Stunden am Rückflußkühler gekocht, um alle Kohlensäure auszutreiben, und schließlich wurde die Ameisensäure mit Wasserdampf unter Anwendung eines Aufsatzes überdestilliert. Nachdem bei angenähert gleich gehaltenem Volumen der Destillationsflüssigkeit (zirka  $\frac{1}{2}$  l) zwei Liter Destillat erhalten wurden, von denen jeder zirka 30% der erwarteten Säuremenge enthielt (je 0.6 g), sank die übergehende Säuremenge in den folgenden Destillaten sehr rasch, der dritte Liter Destillat enthielt nur mehr 8%. Durch starkes Einengen der Destillationsflüssigkeit während der Destillation mit Wasserdampf bis zur Kristallisation der Salze kann die Ameisensäure rascher und fast vollständig übergetrieben werden.

Die quantitative Bestimmung der Ameisensäure wurde nach der Sublimatmethode in der von Franzen und seinen Mitarbeitern<sup>5</sup> angegebenen Modifikation durchgeführt. Im ersten und zweiten Liter Destillat wurde die Bestimmung nach Neutralisation mit Natronlauge und Einstellen auf die von Franzen und seinen Mitarbeitern angegebene Maximalkonzentration von 0.5 g im Liter gesondert durchgeführt. Die folgenden Destillate wurden nach Neutralisation mit Natronlauge auf ein dieser Maximalkonzentration entsprechendes Volumen eingengt, und dann die Bestimmung der Ameisensäure vorgenommen. Die der Sublimatmethode vorhergehende Titration ergibt die Gesamtazidität der Wasserdampfdestillate, welche mit der durch die Sublimatmethode erhaltenen Ameisensäuremenge gut übereinstimmte (erstere waren um 3—6% höher). Die drei Ameisensäurebestimmungen ergaben: 5.938 g, 5.753 g, 6.177 g Kalomel, entsprechend: 0.58 g, 0.56 g, 0.60 g Ameisensäure. Insgesamt wurden also 1.74 g Ameisensäure nachgewiesen, anstatt 1.84 g d. Th., d. s. 94.5%.

# Optische Bestimmung der elektrolytischen Dissoziation in sehr verdünnter äthylalkoholischer Lösung

Von

Philipp Groß und Alexander Goldstern

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Mit 2 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 27. Februar 1930)

Die quantitative Untersuchung der Abhängigkeit der Lichtabsorption dissoziierender Verbindungen von der Konzentration ist zur Bestimmung von deren Dissoziationsgrad<sup>1</sup> geeignet, vorausgesetzt, daß der Extinktionskoeffizient der Dissoziationsprodukte verschieden ist von dem des nicht dissoziierten Bestandteiles und daß der störende Einfluß anderer Effekte (Solvatation<sup>2</sup>, Deformation<sup>3</sup>) genügend genau in Rechnung gesetzt werden kann. Den Annahmen der Theorie der verdünnten Lösungen gemäß, wird die letzterwähnte Voraussetzung bei genügend kleinen Konzentrationen dadurch erfüllt, daß die Solvatation konzentrationsunabhängig und unabhängig von den übrigen (genügend verdünnten) Bestandteilen wird und der Einfluß der Deformation verschwindet. Ist im besonderen die aufgelöste Substanz ein binärer Elektrolyt, so wird für den Fall praktisch vollkommener Dissoziation (etwa typische Salze) der Extinktionskoeffizient konstant sein, für den anderen Fall merklich teilweiser Dissoziation das verallgemeinerte Verdünnungsgesetz<sup>4</sup> erfüllt sein,

<sup>1</sup> N. Bjerrum, Proc. 7, Internat. Congr. Applied Chemistry. Sect. X, London 1909, H. v. Halban und L. Ebert, Z. physikal. Chem. 112, 1924, S. 321, 359. In einer Nachschrift bei der zweiten Korrektur bemerken die Autoren, daß die endgültige Wahl der Dissoziationskonstante der Pikrinsäure in der wässerigen Lösung der weiteren, eingehenden theoretischen und experimentellen Durcharbeitung eines möglichst vielseitigen Materials vorbehalten bleiben müßte. In diesem Zusammenhange sei erwähnt, daß der von ihnen verwendete Aktivitätskoeffizient durch die Formeln der Debye'schen Theorie nicht dargestellt werden kann, auch nicht bei Einführung von Ionenradienkorrekturen, wenigstens nicht mit einem einheitlichen Ionenradius, und daß sich die Verteilung von Pikrinsäure zwischen Wasser und mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmitteln unter Annahme vollständiger Dissoziation durch die Debye'sche Theorie ohne weitere Verwendung von individuellen Konstanten befriedigend darstellen läßt. (Ph. Groß u. O. Halpern, Physikal. Ztschr. 25, 1924, S. 393.) Auch bei der Berechnung der Verteilungsversuche, deren nichtwässerige Phase Chloroform-Toluolgemische sind (W. Herz u. A. Kurzer, Z. Elektrochem. 16, 1910, S. 872), nach derselben Methode erhält man durchaus befriedigende Übereinstimmung. <sup>2</sup> A. Hantzsch und H. Carlsson, Z. anorg. Chem. 156, 1926, S. 199. <sup>3</sup> K. Fajans, Z. Elektrochem. 34, 1928, S. 502, H. v. Halban, Z. Elektrochem. 34, 1928, S. 489. <sup>4</sup> Vgl. Ph. Groß und O. Halpern, l. c.; W. Nernst, Z. physikal. Chem. 135, 1928, S. 237.

$$\frac{\alpha^2 c}{1-\alpha} = k_c = \frac{k}{f^2} \quad (1)$$

wobei  $c$  die Konzentration,  $af$  den stöchiometrischen <sup>5</sup> Aktivitätskoeffizienten und  $\alpha$  den wahren Dissoziationsgrad

$$\alpha = \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon_1 - \varepsilon_0} \quad (2)$$

( $\varepsilon$  = gemessener molarer Extinktionskoeffizient,  $\varepsilon_0$  = molarer Extinktionskoeffizient der undissoziierten Verbindung,  $\varepsilon_1$  = Summe der molaren Extinktionskoeffizienten der Ionen) bedeutet. Sind die Konstanten  $\varepsilon_0$  und  $\varepsilon_1$  bekannt, so kann man (1) zur Bestimmung des Aktivitätskoeffizienten im besonderen zur Prüfung der Debye'schen <sup>6</sup> Elektrolyttheorie heranziehen. Nach dieser Theorie ist der Aktivitätskoeffizient in sehr verdünnten Lösungen gegeben durch:

$$\ln f = - \frac{|\varepsilon|^2 z_i^2}{2 D k T} \alpha, \quad \alpha^2 = \frac{4 \pi |\varepsilon|^2}{D k T} \sum n_i z_i^2 \quad (3)$$

( $D$  = Dielektrizitätskonstante,  $z_i$  = Ionenwertigkeit,  $n_i$  = Zahl der Ionen im  $cm^3$ , die universellen Konstanten sind wie üblich bezeichnet). Die Gültigkeit dieser Formel für verdünnte wässrige Lösungen wurde experimentell bestätigt <sup>7</sup>, der obere Gültigkeitsbereich theoretisch festgelegt <sup>8</sup>.

Zur Bestimmung der Dissoziationskonstante von Pikrinsäure in verdünnten äthylalkoholischen Lösungen und ihres Aktivitätskoeffizienten haben wir die Extinktionskoeffizienten von äthylalkoholischen Lösungen von Lithiumpikrat und Lithiumpikrat bei Lithiumchloridzusatz und von Pikrinsäure allein und bei Zusatz von Lithiumchlorid, Natriumchlorid, Natriumbromid (Salzsäure, Magnesiumchlorid) untersucht. Die Messungen wurden mit einem König-Martensschen Spektrophotometer bei einer Wellenlänge von 436  $m\mu$  ausgeführt.

Eine Quecksilberquarzlampe, deren Bild mittels einer Linse auf der Mattscheibe der Beleuchtungsvorrichtung entworfen wurde, diente als Lichtquelle. Es erwies sich als vorteilhaft, sowohl Objektiv- als auch Okularspalt möglichst eng zu halten. Die Messungen wurden bei Schichtdicken ( $d$ ) von 1–250  $mm$  vorgenommen. Wir überzeugten uns durch sorgfältiges Abmessen von der richtigen Länge der verwendeten Absorptionsröhren und Vollzylinder. Die Raumtemperatur wurde möglichst nahe 20° C gehalten <sup>9</sup>. Der Extinktionskoeffizient wurde bei jeder untersuchten Konzentration drei- bis viermal gemessen. Zu jeder dieser Einzelunter-

<sup>5</sup> N. G. Lewis und M. Randall, übersetzt und mit Zusätzen versehen von O. Redlich, Wien 1927, S. 280; J. N. Brønsted, Journ. Amer. Chem. Soc. 42, 1920, S. 761.

<sup>6</sup> P. Debye und E. Hückel, Physikal. Z. 24, 1923, S. 185. <sup>7</sup> J. N. Brønsted und V. K. La Mer, Journ. Amer. Chem. Soc. 49, 1924, S. 555. W. P. Baxter, Journ. Amer. Chem. Soc. 48, 1926, S. 615. Theoretische Zusammenstellung: A. A. Noyes, Journ. Amer. Chem. Soc. 48, 1924, S. 1080. Differenzen bei höherer verschiedener Wertigkeit: V. K. La Mer und C. F. Mason, Journ. Amer. Chem. Soc. 49, 1929, S. 410.

<sup>8</sup> H. A. Kramers, kgl. Akad. van wetensch. te Amsterdam, Proc. 30, 1927, S. 145; R. H. Fowler, Trans. Faraday Soc. 23, 1927, S. 443. <sup>9</sup> Alle Berechnungen, bei denen nicht ausdrücklich eine andere Temperatur angegeben ist, wurden bei 20° C durchgeführt.



suchungen wurden 24 Winkelablesungen vorgenommen. Die mit Lösung und Lösungsmittel gefüllten Röhren wurden je nach der vierten, zwölften, sechzehnten, zwanzigsten miteinander vertauscht, die mit Lösung gefüllte Röhre lag also am Schlusse der Beobachtungen auf derselben Seite wie zu Beginn. Aus dem Mittelwerte der Winkelablesungen einer Messung wurde der molare Extinktionskoeffizient

$$\varepsilon = \frac{1}{c d} \log \frac{\operatorname{tg} \alpha_1}{\operatorname{tg} \alpha_2}$$

berechnet, aus den verschiedenen Messungen gleicher Konzentration das Mittel genommen. Die größte Differenz zwischen dem Extinktionskoeffizienten, aus einer Messung berechnet, und dem Mittelwert betrug weniger als  $\pm 2\%$ , der mittlere Fehler des Mittels ist etwa  $\pm 1\%$ <sup>10</sup>.

Wir führen ein Beispiel einer Messung in extenso an:

Tabelle 1.

## Pikrinsäure.

$c = 1.091 \cdot 10^{-5}$  Mol/l<sup>11</sup>, Schichtdecke  $d = 25$  cm,  $\lambda = 436$  m $\mu$ ,  $t = 20^\circ$  C, Winkelablesung  $\varphi$  und  $\psi$ .

$\varphi_1$	$\varphi_2$	$\varphi_1'$	$\varphi_2'$	$\psi_1$	$\psi_2$	$\psi_1'$	$\psi_2'$
76.0	122.5	256.0	302.6	21.4	177.9	201.7	357.4
76.1	121.9	255.4	302.6	22.1	177.2	201.7	357.4
75.3	123.1	255.8	303.0	21.7	177.8	201.4	357.0
Mittel 75.8 <sub>j</sub>	122.5 <sub>0</sub>	255.7 <sub>3</sub>	302.7 <sub>3</sub>	21.7 <sub>3</sub>	177.6 <sub>3</sub>	201.6 <sub>0</sub>	357.2 <sub>7</sub>
$\overline{\varphi_1} - \overline{\varphi_2} + 180 = 133.3$		$\overline{\varphi_1'} - \overline{\varphi_2'} + 180 = 133.0$		$\overline{\psi_1} - \overline{\psi_2} + 180 = 24.10$		$E_1 = 1.031$	
$2\alpha_1 = 133.1_5$				$\overline{\psi_1'} - \overline{\psi_2'} + 180 = 24.33$		ebenso $E_2 = 1.068$	
				$2\alpha_2 = 24.22$		„ $E_3 = 1.048$	
				$E = 1.049$			
				$\varepsilon = 3846$			

<sup>10</sup> Eine photoelektrische Apparatur (H. v. Halban) stand uns leider nicht zur Verfügung, sie bietet neben dem Vorteil größerer Genauigkeit den wesentlich größerer Geschwindigkeit und Materialersparnis. Versuche zur Verwendung eines Zeißschen Stufenphotometers haben wir in Gang. Die volle Ausnützung der Genauigkeit der photoelektrischen Anordnung stellt in unserem Verdünnungsgebiet sehr hohe Anforderungen an die Reinheit der verwendeten Materialien, weil der Extinktionskoeffizient unter Umständen von geringen Verunreinigungen sehr stark abhängig ist. Bei der Besprechung der Reindarstellung der Pikrinsäure kommen wir darauf noch zurück. Es sei hier erwähnt, daß ein verhältnismäßig geringer Wassergehalt des Alkohols zu ganz anderen Dissoziationsgraden der Pikrinsäure führen kann, offenbar durch Verschiebung des Gleichgewichts unter Bildung von neuen OH<sup>-</sup>-Ionen (H. Goldschmidt, Z. physikal. Chem. 60, 1907, S. 728; K. Fajans und G. Joos, Ztschr. Physik 23, 1924, S. 1). So ist zum Beispiel der Extinktionskoeffizient einer Pikrinsäure von der Konzentration  $c = 2.66 \cdot 10^{-4}$  in wasserfreiem Alkohol  $\varepsilon = 2380$ , in einer Lösung derselben Pikrinsäurekonzentration bei einer Wasserkonzentration von 0.44 Mol/Liter (0.8 % Wasser)  $\varepsilon = 3700$ , also um mehr als 50% höher. Wir hoffen, nach Vermehrung des diesbezüglichen Experimentalmaterials hierauf im Zusammenhang mit der erwähnten Gleichgewichtsverschiebung noch zurückzukommen. Um unsere Versuchsergebnisse vor derartigen systematischen Fehlern zu bewahren, haben wir nur den mit verschiedenen Ausgangsmaterialien (bzw. verschiedenen Reinigungs- und Trocknungsmethoden) erhaltenen und übereinstimmenden Ergebnissen Gewicht beigelegt. <sup>11</sup> Der verwendete Alkohol hat eine Dichte  $d_4^{15} = 0.7929$ , die konzentrierteste Pikrinsäurelösung  $c = 7.04 \cdot 10^{-3}$  eine Dichte  $d_4^{15} = 0.7950$ , eine konzentrierte Lithiumchloridlösung  $c = 4.11 \cdot 10^{-3}$  eine Dichte

Der zu den Versuchen verwendete Alkohol wurde zunächst über Silberoxyd<sup>12</sup> von Aldehyd befreit und über gebranntem Kalk vorgetrocknet. Die Entfernung des verbleibenden Restes Wasser erfolgte entweder (nach einem Vorschlag von Herrn K. Schwarz<sup>13</sup>) durch Aluminiumäthylat (Kochen am Rückflußkühler), das vorher längere Zeit im Vakuum auf 100° erhitzt wurde, oder<sup>14</sup> durch Anwendung von Aluminiumamalgam<sup>15</sup> und darauffolgende Destillation über im Vakuum bei 100° getrocknete Sulfanilsäure. Der größte Teil des Alkohols ging im trockenen Stickstoffstrom konstant über ( $K_{p760} = 78.35 \pm 0.05^\circ \text{C}$ ). Die letzten Destillationen erfolgten in einer Schliffapparatur aus Jenaer Glas. Die Leitfähigkeit des Alkohols betrug  $\kappa_{18} = 1.7 \cdot 10^{-7} \frac{1}{\Omega}$ . Pikrinsäure Kahlbaum z. A. und Merck p. a.

wurde mehrfach aus Leitfähigkeitswasser umkristallisiert. Die Extinktionskoeffizienten von daraus mit reiner Natronlauge in geringem Überschuß hergestellten Lösungen von Natriumpikrat wurden gemessen, sie waren voneinander und von dem Wert von Halban und Ebert verschieden ( $\epsilon_v$  Halban und Ebert = 4154,  $\epsilon$  Kahlbaumpräp. = 4530,  $\epsilon$  Merckpräp. = 4350) und änderten sich auch durch erneute Umkristallisation aus Leitfähigkeitswasser nicht merklich. Wir haben deshalb aus Wasser umkristallisierte Merck'sche p. a. Pikrinsäure in Wasser aufgelöst, sie bei Siedehitze mit analysenreiner Kalilauge im Überschuß versetzt, das in der Kälte abgeschiedene Kaliumpikrat abfiltriert, dieses zweimal aus Wasser umkristallisiert, schließlich aus der heißen gesättigten Lösung mit Salzsäure die freie Säure gefällt und diese zweimal aus verdünnter Salzsäure umkristallisiert. Die so gewonnene Pikrinsäure wurde im Vakuum über Kaliumhydroxyd und Schwefelsäure getrocknet und aufbewahrt. Daraus hergestellte Lösungen von Natriumpikrat hatten innerhalb der Meßfehler denselben Extinktionskoeffizienten, den v. Halban und Ebert gefunden hatten, und denselben wie Natriumpikratlösungen, bereitet aus genau so gereinigter Pikrinsäure Kahlbaum z. A. Die Lösungen wurden durch direkte Einwaage oder durch Verdünnung solcher Lösungen hergestellt<sup>16</sup>. Lösungen, die durch Verdünnung derselben Urlösung entstanden sind, sind in den Tabellen durch gleiche römische Ziffern bezeichnet. Lithiumchlorid wurde durch wiederholte Fällung des reinsten Handelsproduktes mit gesättigter Ammoniumkarbonatlösung und Wiederauflösen in Salzsäure Merck p. a. gereinigt, im Salzsäurestrom bei Dunkelrotglut und schließlich im Vakuum über Kaliumhydroxyd getrocknet. Die Konzentration der neutral reagierenden absolut-alkoholischen Urlösung wurde gravimetrisch (Silberchlorid) bestimmt. Natriumchlorid de Haën z. A. „mit Garantieschein“ wurde nach dem Trocknen direkt eingewogen, Natriumbromid, reinstes Handelsprodukt, wurde zweimal umkristallisiert, bei 150° getrocknet und direkt eingewogen. Alkoholische Lösungen von Lithiumpikrat wurden folgendermaßen hergestellt: Absolut-alkoholische, etwa einmolare, auf die früher beschriebene Weise hergestellte Lithiumchloridlösungen wurden mit

$d_4^{15} = 0.7940$ . Zur Umrechnung der Konzentrationen, die stets in Mol pro Liter angegeben sind, kann man innerhalb der Versuchsfehler mit der Dichte des reinen Lösungsmittels bei den betreffenden Temperaturen rechnen. <sup>12</sup> F. L. Dunlap, Journ. Amer. Chem. Soc. 28, 1906, S. 395. <sup>13</sup> F. Henle, Ber. D. ch. Ges. 53, 1920, S. 719. <sup>14</sup> Die nach beiden Verfahren getrockneten Alkohole konnten in gleicher Weise verwendet werden. <sup>15</sup> Pozzi Escot, Chem. Centr. 1909, I, S. 1929; P. Walden, Z. physikal. Chem. 114, 19, S. 280. <sup>16</sup> Die Lösungen wurden in doppelt verschlossenen Kolben aus gut ausgedämpftem Jenaer Glas aufgehoben, da es sich gezeigt hatte, daß ihr Extinktionskoeffizient sich beim Aufbewahren in anderen Gefäßen rasch ändert.

überschüssigem, trockenem Silberchlorid geschüttelt und vom restlichen Silberoxyd und gebildeten Silberchlorid abfiltriert. Die entstandene Lösung von Lithiumhydroxyd ergab mit Silbernitrat keine Chlorreaktion; ihre Konzentration wurde azidimetrisch bestimmt und die Lösung mit einer gewogenen Menge Pikrinsäure fast neutralisiert. Die Konzentration des bei der Neutralisation gebildeten Wassers war in der konzentriertesten der verwendeten Lösungen kleiner als  $1.6 \cdot 10^{-3}$  Mol/Liter.

Das Ergebnis der Messungen an Lithiumpikrat ist in Tabelle 2 wiedergegeben:

Tabelle 2.

Extinktionskoeffizient von Lithiumpikrat in Äthylalkohol,  $20^\circ \text{C}$ ,  $\lambda = 436 \text{ m}\mu$ ,  $c$  = Konzentration in Mol/l, Nr. = Nummer der Einwaage,  $\varepsilon$  = Extinktionskoeffizient.

$c$	Nr.	$\varepsilon$
$1.543 \cdot 10^{-3}$	IV	4063
$8.592 \cdot 10^{-4}$	III	4013
$2.558 \cdot 10^{-4}$	III	4071
$1.280 \cdot 10^{-4}$	III	4048
$1.171 \cdot 10^{-4}$	II	4047
$1.022 \cdot 10^{-4}$	III	4084
$2.052 \cdot 10^{-5}$	III	4032
$2.046 \cdot 10^{-5}$	III	4022
		$4047 \pm 9$

Der Extinktionskoeffizient ist über den ganzen untersuchten Konzentrationsbereich konstant (Fig. 1), woraus wir schließen, daß die Dissoziation bis zu Konzentrationen von etwa  $1.5 \cdot 10^{-3}$  Mol/Liter praktisch vollständig ist und daß Deformationseffekte bei diesen Konzentrationen nicht auftreten. Um den letzterwähnten Einfluß weiter zu verfolgen, haben wir einige Extinktionsmessungen von Lithiumpikrat bei Zusatz von Lithiumchlorid vorgenommen, aus denen sich ergab, daß er erst bei Konzentrationen von etwa  $1 \cdot 10^{-2}$  Mol Lithiumchlorid/Liter merklich wird,

Z. B.	$c_{\text{LiCl}} = 3 \cdot 10^{-3}$	$\varepsilon = 405_0$
	$c_{\text{LiCl}} = 1.3 \cdot 10^{-2}$	$\varepsilon = 416_0$
	$c_{\text{LiCl}} = 2.6 \cdot 10^{-2}$	$\varepsilon = 427_0$

und zwar steigt der Extinktionskoeffizient mit der Konzentration des Zusatzsalzes. Hantzsch und Carlsson haben einige Messungen bei höheren Konzentrationen in dem kleineren Konzentrationsbereich von  $c = 1 \cdot 10^{-2}$  bis  $c = 1 \cdot 10^{-3}$  an „Reinecke-Salzen“ vorgenommen. Innerhalb dieses Konzentrationsbereiches fanden sie den Extinktionskoeffizienten an den kristallwasserhaltigen Salzen konstant, doch traten bei der Verwendung kristallwasserfreier Salze bei Konzentrationen von  $c = 1 \cdot 10^{-2}$  geringe Verschiedenheiten des molaren Extinktionskoeffizienten bei wechselndem Kation auf. Wir glauben



nicht, daß diese Änderungen durch Solvation, eher daß sie durch Deformation zu erklären sind; da wir so hohe Konzentrationen nicht in den Bereich unserer Betrachtungen ziehen, ist dies aber für das Folgende gleichgültig. Wir identifizieren den Mittelwert des bei kleinen Konzentrationen gefundenen Extinktionskoeffizienten von Lithiumpikrat mit dem Extinktionskoeffizienten des Pikrations.

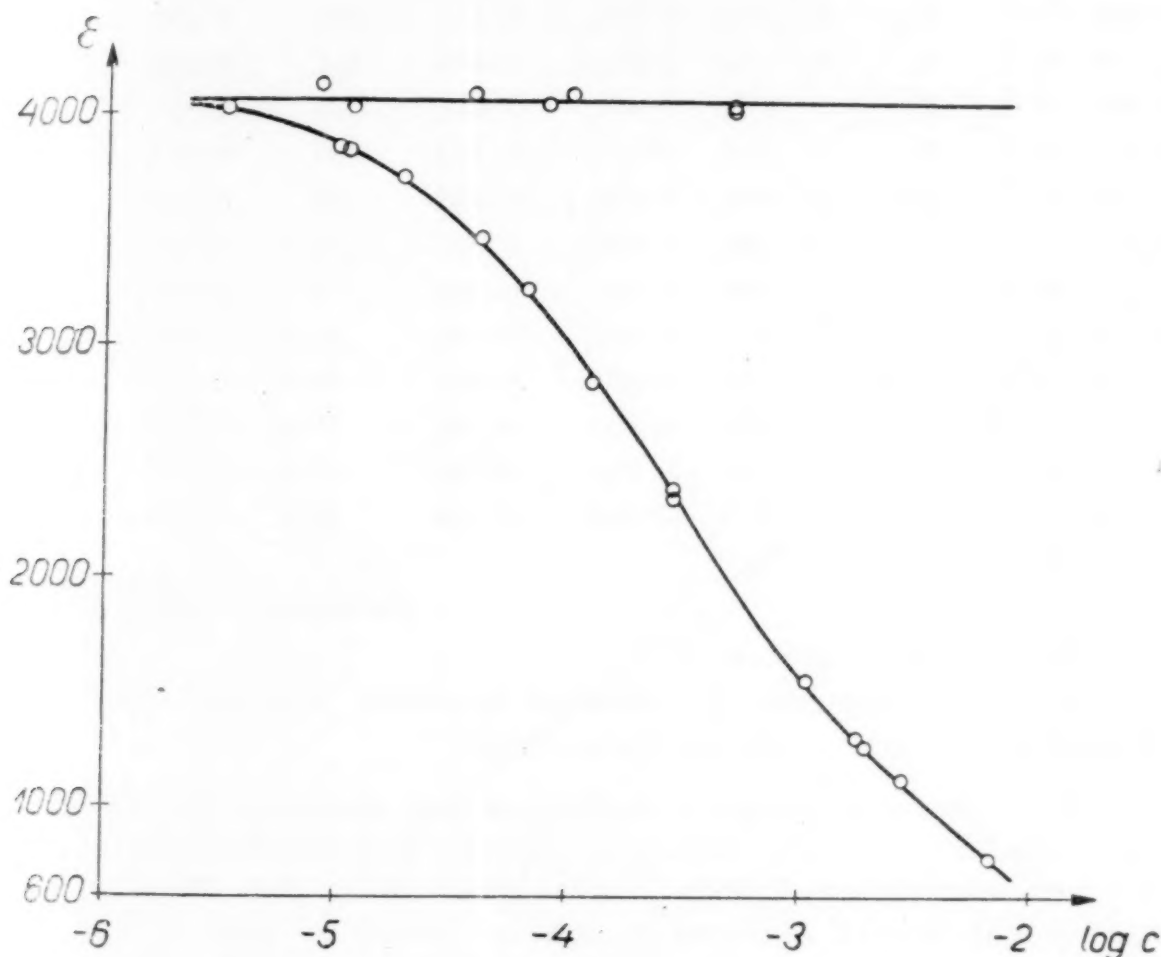


Fig. 1.

Extinktionskoeffizient von Lithiumpikrat (Punkte der oberen Horizontalen) und von Pikrinsäure (Kurve) in Äthylalkohol,  $t = 20^{\circ} \text{C}$ ,  $\lambda = 436 \text{ m}\mu$ .

Die Extinktionskoeffizienten von äthylalkoholischen Lösungen von Pikrinsäure sind in der vierten Spalte der Tabelle 3 angegeben und in Fig. 1 gegen den Logarithmus der Konzentration aufgetragen. Aus der graphischen Darstellung ist ersichtlich, daß sich sämtliche Meßpunkte einer Kurve, welche den bei teilweiser Dissoziation eines binären Elektrolyten charakteristischen Verlauf zeigt, einfügen lassen. In der zweiten Spalte der Tabelle ist die Nummer<sup>17</sup> der Einwaage angeführt.

<sup>17</sup> In der Regel wurde zu neuer Einwaage auch neu gereinigter Alkohol verwendet. Die Pikrinsäurepräparate waren teilweise verschiedener Herkunft und unabhängig von einander gereinigt. Man sieht, daß sich alle Punkte dem gemeinsamen Kurvenzug gleichmäßig anpassen.

Unter Z steht in der dritten Spalte die Zahl der Messungen bei jeder Konzentration.

Tabelle 3.

Extinktionskoeffizient von Pikrinsäure in Äthylalkohol 20° C  $\lambda = 436 \text{ m}\mu$ .

$c$	Nr.	Z	$\epsilon$	$\alpha$	$4 + \log K_c$	$10^4 \sqrt{\mu}$	$4 + \log K$
$7.041 \cdot 10^{-3}$	VIII	4	779	$0.192_6$	0.510	368	(0.229)
$2.857 \cdot 10^{-3}$	VIII	3	1118	$0.276_1$	0.478	280	0.264
$2.021 \cdot 10^{-3}$	X	5	1252	$0.309_5$	0.448	250	0.257
$1.795 \cdot 10^{-3}$	V	4	1305	$0.322_4$	0.440	241	0.257
$1.087 \cdot 10^{-3}$	IV	3	1550	$0.383_1$	0.412	204	0.256
$4.872 \cdot 10^{-4}$	V	3	199 <sub>9</sub>	$0.493_9$	0.370	155	0.253
$2.876 \cdot 10^{-4}$	XI	4	234 <sub>1</sub>	$0.578_4$	0.358	130	0.260
$2.863 \cdot 10^{-4}$	V	4	237 <sub>3</sub>	$0.586_5$	0.377	130	0.278
$1.280 \cdot 10^{-4}$	III	3	284 <sub>8</sub>	0.703	0.329	94.7	0.257
$6.631 \cdot 10^{-5}$	II	3	324 <sub>1</sub>	0.801	0.330	72.8	0.274
$4.080 \cdot 10^{-5}$	III	3	346 <sub>8</sub>	0.857	0.320	59.0	0.275
$1.873 \cdot 10^{-5}$	II	3	372 <sub>0</sub>	0.919	0.292	41.4	0.260
$1.091 \cdot 10^{-5}$	IV	3	384 <sub>5</sub>	0.950	0.295	32.2	0.271
$1.022 \cdot 10^{-5}$	III	3	385 <sub>4</sub>	0.952	0.288	31.1	0.265
$3.310 \cdot 10^{-6}$	II	4	401 <sub>3</sub>				

Mittelwert:  $0.2636 \pm 0.0024$

$$K = 1.835 \pm 0.010 \cdot 10^{-4}.$$

$\alpha$  = Dissoziationsgrad,  $K_c$  = klassisch berechnete,  $K$  = thermodynamische Dissoziationskonstante,  $c$  = Konzentration (Mol/l).

Der Dissoziationsgrad kann aus den molaren Extinktionskoeffizienten nur bei Kenntnis des Extinktionskoeffizienten  $\epsilon_0$  der undissoziierten Säure (bzw. einer mit der Pseudosäure im Gleichgewicht stehenden echten Säure<sup>18)</sup> und  $\epsilon_1$  des Pikrations, den wir gleich dem von Lithiumpikrat setzen, berechnet werden. Zur Bestimmung von  $\epsilon_0$  können im Prinzip Extinktionsmessungen bei hohem Überschuß an einer starken Säure, beispielsweise Salzsäure, dienen. Wir haben derartige Messungen durchgeführt, sind hiebei aber auf unerwartete, die einwandfreie Verwertung beeinträchtigende Schwierigkeiten, auf welche wir später noch ausführlich zurückkommen werden, gestoßen und haben deshalb, zunächst probeweise und in Analogie zu dem von v. Halban und Ebert für wässrige Lösung begründeten Ansatz, den Extinktionskoeffizienten der undissoziierten Säure gleich Null gesetzt. Die unter dieser Annahme berechneten Dissoziationsgrade sind in der 5. Spalte der Tabelle 3 angegeben. Aus den so gefundenen Dissoziationsgraden wurde die klassische Gleichgewichtskonstante  $K_c$  berechnet (6. Spalte der Tabelle 3) und deren Logarithmus gegen die Quadratwurzel aus der halben Ionenkonzentration, die

<sup>18</sup> A. Hantsch, Z. Elektrochem. 29, 1923, S. 221, 30, 1924, S. 194, 31, 1925, S. 167, 455; dagegen H. v. Halban, Z. Elektrochem. 29, 1923, S. 434, 30, 1924, S. 601, 31, 1925, S. 454.

für einwertige Elektrolyte mit der Ionenstärke<sup>19</sup>  $\mu = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$  ( $c_i$  = Ionenkonzentration =  $2 a c$ ) übereinstimmt (Fig. 2, Kreise) aufgetragen.

Die Punkte passen sich bis zu einer Ionenstärke von etwa  $= 1 \cdot 10^{-3}$  sehr gut einer Geraden an, die sich darstellen läßt durch

$$4 + \log K_c = 0.263_6 + 7.62 \sqrt{\mu}.$$

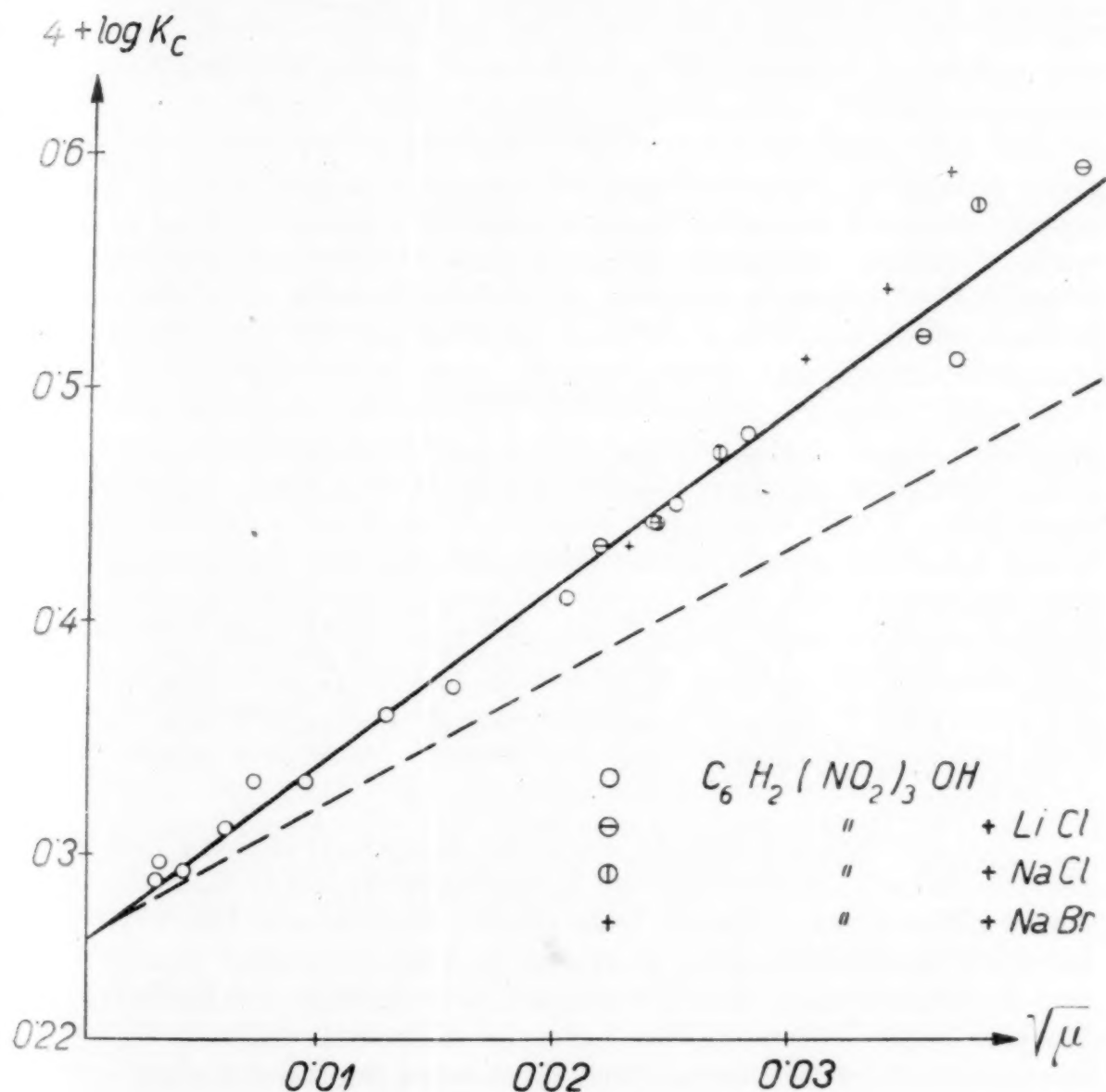


Fig. 2.

Klassische Gleichgewichtskonstante von Pikrinsäure in äthylalkoholischer Lösung als Funktion der Quadratwurzel der Ionenstärke.

Die in der letzten Spalte der Tabelle 3 angegebenen Werte des Logarithmus der thermodynamischen Gleichgewichtskonstante sind nach dieser Gleichung berechnet. Die lineare Ab-

<sup>19</sup> N. G. Lewis und M. Randall. Journ. Amer. Chem. Soc. 43, 1921, S. 1112, Thermodynamik (Deutsche Ausgabe), S. 322.



hängigkeit von der Wurzel aus der Ionenstärke steht in Übereinstimmung mit der Debye'schen Theorie.

Die Messungen, die bei Zusatz der Salze Lithiumchlorid ( $\ominus$  in der Fig. 2), Natriumchlorid ( $\odot$ ) und Natriumbromid ( $+$ ) durchgeführt wurden, sind in Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 4.

Extinktionskoeffizient von Pikrinsäure bei Zusatz von Salzen.  $c$  = Konzentration der Pikrinsäure,  $c_s$  = Konzentration der zugesetzten Salze.

$10^4 c$	Nr.	$10^4 c_s$	$\varepsilon$	$\alpha$	$4 + \log K_c$	$10^2 \sqrt{\mu}$	$\log K$
Lithiumchlorid							
2.337	VIII	3.27	259 <sub>8</sub>	0.642	0.430	2.18	0.263
2.930	VIII	4.10	246 <sub>0</sub>	0.608	0.441	2.43	0.257
2.914	VIII	10.19	259 <sub>0</sub>	0.640	0.521	3.47	0.256
2.323	VIII	16.78	285 <sub>4</sub>	0.705	0.593	4.29	0.266
1.453	VIII	41.11	338 <sub>4</sub>	0.835	0.793	6.51	
Natriumchlorid							
2.331	VIII	5.64	266 <sub>4</sub>	0.658	0.471	2.68	0.267
2.344	VIII	12.44	282 <sub>4</sub>	0.698	0.577	3.75	
Natriumbromid							
2.331	VIII <sub>1</sub>	3.78	259 <sub>8</sub>	0.642	0.429	2.30	0.253
2.645	XIII <sub>2</sub>	7.44	263 <sub>9</sub>	0.652	0.510	3.03	0.279
2.855	VIII <sub>1</sub>	9.30	263 <sub>8</sub>	0.652	0.542	3.39	
3.178	XIII <sub>2</sub>	11.14	264 <sub>0</sub>	0.652	0.590	3.63 <sub>5</sub>	
2.855	VIII <sub>1</sub>	14.88	286 <sub>1</sub>	0.707	0.687	4.11	

In der dritten Spalte sind die Konzentrationen der zugesetzten Salze  $c_s$  (verschiedene Einwaagen durch Indizes der römischen Ziffern der 2. Spalte bezeichnet) angegeben. Die wie früher berechneten Konstanten  $K$  stimmen untereinander und mit der aus den Messungen ohne Zusatzsalz berechneten bei Ionenstärken bis  $\mu = 1 \cdot 10^{-3}$  überein, bei höheren Konzentrationen treten individuelle Abweichungen auf. Man wird vielleicht eher geneigt sein, auf individuelle bei höheren Konzentrationen auftretende Unterschiede in den Aktivitätskoeffizienten (Ionenradiusglieder) als auf spezifische Ionenwirkungen auf die Extinktion des Pikrations zu schließen, doch ist dieser Schluß ohne Verallgemeinerung nur bei Lithiumchlorid, dessen Einfluß auf die Extinktion von Lithiumpikrat wir früher besprochen haben, zulässig, bei dem allerdings auch erst bei verhältnismäßig hohen Konzentrationen ( $c_s = 0.004$ ) größere Differenzen zwischen dem berechneten Wert von  $K$  und dessen Mittelwert auftreten. Einige Messungen an Magnesiumchlorid (in die Figur nicht aufgenommen) zeigen, daß bei einer Ionenstärke von  $\mu = 3 \cdot 10^{-4}$

Übereinstimmung besteht, daß die Differenzen mit steigender Konzentration aber recht bald sehr groß werden<sup>20</sup>.

Außer bei den eben behandelten Zusätzen haben wir noch einige Messungen bei Zusatz von Salzsäure durchgeführt, deren Ergebnis im Auszug ist:

$c$	$c_{\text{HCl}}$	$\varepsilon$	$\alpha_{\text{gef.}}$	$\alpha_{\text{ber.}}$	$\sqrt{\mu}$
$7.05 \cdot 10^{-5}$	$1.00 \cdot 10^{-3}$	736	0.182	0.238	$3.19 \cdot 10^{-2}$
$2.875 \cdot 10^{-3}$	$1.50 \cdot 10^{-3}$	623	0.154	0.168	$4.41 \cdot 10^{-2}$
$2.40 \cdot 10^{-4}$	$1.27 \cdot 10^{-1}$	55	0.014	0.015 <sup>21</sup>	

Die Übereinstimmung ist schlechter als bei den übrigen Zusätzen bei derselben Ionenstärke. Wir haben zunächst vermutet, daß diese Unstimmigkeit durch eine Verunreinigung des Chlorwasserstoffs, der aus analysenreiner Salz- und Schwefelsäure hergestellt war, zurückzuführen ist, erhielten aber auch bei Darstellung des Chlorwasserstoffs aus Natriumchlorid z. A. und Schwefelsäure z. A. dasselbe Resultat. Deshalb haben wir schließlich eine alkoholische Lösung von Chlorwasserstoff verwendet, die wir herstellten, indem wir Chlorwasserstoff in einer Schliffapparatur aus Jenaer Glas aus Natriumchlorid z. A. und Schwefelsäure z. A. entwickelten, in einer Mischung von fester Kohlensäure und Azeton vorkühlten, durch Kühlung mit flüssiger Luft zur Kristallisation brachten und bei  $-70^{\circ}\text{C}$  in den Alkohol verdampften. Das Ergebnis der Extinktionsmessungen blieb das gleiche. (Wir haben keine zeitliche Änderung der Extinktion gemerkt, wenn wir die Lösungen wie immer in gedämpften Gefäßen aus Jenaer Glas aufbewahrten.) Zur weiteren Klarstellung wurden die zu den Messungen verwendeten salzsauren Pikrinsäurelösungen mit wässriger Natronlauge in geringem Überschuß neutralisiert und hierbei eine Änderung des molaren Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon$  gefunden, die auf eine chemische Veränderung schließen läßt. Wir geben die Extinktionskoeffizienten der neutralisierten, wässrigen Lösungen, die 8% Alkohol enthielten, an:

$c$	$c_{\text{HCl}}$	$\varepsilon$	$\varepsilon_{\text{v. Halban u. Ebert}}$
$5.76 \cdot 10^{-5}$	$9.3 \cdot 10^{-5}$	480 <sub>0</sub>	4154
$2.81 \cdot 10^{-4}$	0	418 <sub>0</sub>	

<sup>20</sup> Dieses Ergebnis soll nochmals überprüft werden; bei der Bestimmung der Löslichkeitsbeeinflussung von Salzen in Methylalkohol fand J. W. Williams (Journ. Amer. Chem. Soc. 51, 1929, S. 1112) bei zweiwertigen (2:1) Salzen schon bei den kleinsten untersuchten Konzentrationen sehr große Differenzen zwischen der gefundenen und der theoretischen Beeinflussung, während der Effekt durch 1:1wertige Salze im allgemeinen mit der Debyeschen Theorie übereinstimmte. Bei verschiedenen höherwertigen Salzen zeigen sich in wässriger Lösung ähnliche Diskrepanzen (V. K. La Mer und C. F. Mason, l. c., V. K. La Mer und R. Graham Cook, Journ. Amer. Chem. Soc. 51, 1929, S. 2622, und V. K. La Mer und F. H. Goldmann ebenda 51, 1929, S. 2632), die wohl auf Vernachlässigung höherer Glieder in der grundlegenden Differentialgleichung der Debyeschen Theorie zurückzuführen sind. (Gronwall, La Mer und Sandved, Physikal. Ztschr. 29, 1928, S. 358.) <sup>21</sup> Für den Aktivitätskoeffizienten haben wir einen Mittelwert des bei der angegebenen Salzsäurekonzentration gültigen Aktivitätskoeffizienten von Salzsäure in Äthylalkohol eingesetzt.  $\gamma = 0.31$ .

(Beim Zufügen von Natriumchlorid in der entsprechenden Konzentration zu der salzsäurefreien Pikrinsäurelösung trat keine die Fehlergrenze übersteigende Änderung der Extinktion ein.) Man könnte aus der Messung bei der höchsten Salzsäurekonzentration  $c_{\text{HCl}} = 1 \cdot 2 \cdot 10^{-1}$  mit Sicherheit schließen, daß die der Berechnung von  $a = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_1}$  zugrunde liegende Annahme über die Farbe der undissoziierten Säure (Pseudosäure) innerhalb der Versuchsfehler richtig ist. Wegen der auftretenden Störungen ist die Richtigkeit dieser Annahme nicht völlig sichergestellt, doch recht wahrscheinlich.

Aus der Gleichung für die Abhängigkeit der klassischen Dissoziationskonstante von der Ionenstärke ergibt sich für den Aktivitätskoeffizienten einwertiger Ionen in äthylalkoholischen Lösungen  $\log f = -3 \cdot 8_1 \sqrt{\mu}$ , während nach der Debye'schen Elektrolyttheorie<sup>22</sup>  $\log f = -2 \cdot 8 \sqrt{\mu}$  zu erwarten wäre. Man könnte versucht sein, diese Diskrepanz durch doch merkliche Extinktion der undissoziierten Säure zu erklären, doch würde durch eine entsprechende Annahme die allgemeine Übereinstimmung nur verschlechtert werden. Nimmt man an, daß der Extinktionskoeffizient der undissoziierten Säure etwa 2% von dem des Ions beträgt (bzw. ein entsprechendes Gleichgewicht zwischen der ungefärbten Pseudosäure und einer echten gefärbten Säure), so wird die Neigung der Geraden  $\log K_c$  gegen  $\sqrt{\mu}$  für die Versuche ohne Salzzusatz der Theorie gemäß, obwohl auch diese Punkte dann stärker als ohne diese Zusatzannahme (Abb. 2) streuen würden. Die Versuche mit Salzzusatz würden aber bei allen Konzentrationen ganz herausfallen; zu deren Erklärung müßte man individuelle Unterschiede schon bei kleinsten Konzentrationen annehmen (was an sich zumindest in so hohem Ausmaße der Debye'schen Theorie in ihrer ursprünglichen Form<sup>23</sup> nicht entspräche), wodurch der Vorzug, die Grenzgerade mit der richtigen Neigung erreicht zu haben, illusorisch würde, da dann auch für die Ionen der Pikrinsäure derartige individuelle Unterschiede nicht auszuschließen wären. Wir wollen in diesem Zusammenhang darauf hinweisen, daß der Aktivitätskoeffizient von Salzsäure in Äthylalkohol nach Messungen von elektromotrischen Kräften bei 25° C von I. W. Woolcock, H. Hartley<sup>24</sup>, die bei höheren Konzentrationen mit denen von S. Danner<sup>25</sup> übereinstimmen, im Bereich von  $c_{\text{HCl}} = 0 \cdot 0002$  bis  $c_{\text{HCl}} = 0 \cdot 003$  sich darstellen läßt durch  $\log f = -3 \cdot 4 \sqrt{\mu}$ , also ebenfalls mit einem wesentlich höheren Proportionalitätsfaktor

<sup>22</sup> Für die Dielektrizitätskonstante setzen wir hiebei  $D_{200} = 25 \cdot 7$ . Grimm und Patrick, Journ. Amer. Chem. Soc. 45, 1923, S. 2794, I. C. T. Bd. 6, S. 85. Der Wert der Neigung ist abhängig von der Wellenlänge, bei der die (makroskopische) Dielektrizitätskonstante bestimmt wird. <sup>23</sup> Vgl. hierzu H. Müller, Physikal. Z. 29, 1927, S. 78. <sup>24</sup> I. W. Woolcock, M. H. Hartley, Phil. Mag. (7) 5, 1923, S. 1132. <sup>25</sup> S. Danner, Journ. Amer. Chem. Soc. 44, 1922, S. 2832. Aus den Messungen von H. S. Harned und M. H. Fleischer, Journ. Amer. Chem. Soc. 47, 1925, S. 32, würden sich noch stärkere Neigungen ergeben.



als dem theoretischen (2.79 für 25° C). Derartige Diskrepanzen scheinen überhaupt mit sinkender Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels immer mehr aufzutreten, denn Ch. A. Kraus und R. P. Seward<sup>26</sup> haben bei Versuchen über Löslichkeitsbeeinflussung von 1:1wertigen Salzen in Isopropylalkohol (Dielektrizitätskonstante = 20),  $c = 0.4$  bis  $3 \cdot 10^{-3}$ , das Wurzelgesetz annähernd erfüllt, die Neigung aber etwa 11 gegen den theoretischen Wert von 3.95 gefunden. Die Bestimmungen aus Siedepunktserhöhungen<sup>27</sup> bzw. Gefrierpunktserniedrigungen<sup>28</sup>, die Übereinstimmung mit der Theorie ergaben, bilden in diesem Zusammenhang keinen Beweis für die Theorie, weil sie bei hohen Konzentrationen durch Einführung willkürlicher Konstanten der Theorie angepaßt wurden und bei den Messungen bei den kleinsten Konzentrationen die Versuchsfehler bestenfalls gleich groß mit den hier behandelten Differenzen sind. Es soll aber noch erwähnt werden, daß bei Leitfähigkeitsmessungen in Äthylalkohol an verschiedenen Salzen<sup>29</sup> bei sehr kleinen Konzentrationen das Quadratwurzelgesetz zwar erfüllt, die Neigung aber verschieden von der nach Debye-Hückel-Onsager<sup>30</sup> berechneten, u. zw. ebenfalls größer war.

### Zusammenfassung.

Zur Bestimmung des Dissoziationsgrades und des Aktivitätskoeffizienten wurden Messungen des Extinktionskoeffizienten von sehr verdünnten äthylalkoholischen Lösungen von Lithiumpikrat allein und bei Zusatz von Lithiumchlorid und von Pikrinsäure allein und bei Zusatz von Lithiumchlorid, Natriumchlorid, Natriumbromid und Salzsäure mit dem König-Martensschen Spektrophotometer bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 436 m\mu$  durchgeführt. Der Extinktionskoeffizient von Lithiumpikrat ist bei Konzentrationen von  $2 \cdot 10^{-5}$  bis  $1.5 \cdot 10^{-3}$  konstant, woraus auf die praktisch vollkommene Dissoziation dieses typischen Salzes geschlossen wird. Bei höheren Ionenkonzentrationen steigt der Extinktionskoeffizient mit der Salzkonzentration. Der Extinktionskoeffizient von Pikrinsäure wird im Konzentrationsbereich von  $3.3 \cdot 10^{-6}$  bis  $7.0 \cdot 10^{-3}$  gemessen und nimmt mit steigender Konzentration der Säure ab. Unter der Annahme, daß die Extinktion der undissoziierten Säure Null ist (bzw. eine eventuell gefärbte echte Säure nur in verschwindender Konzentration auftritt), wird unter Verwendung des den Messungen an Lithiumpikrat entnommenen Extinktionskoeffizienten des Pikrations  $\varepsilon = 4047$  der Dissoziationsgrad der Pikrinsäure berechnet. Die nach der klassischen

<sup>26</sup> Ch. A. Kraus und R. P. Seward, J. physic. Chem. 32, 1928, S. 1924.

<sup>27</sup> O. E. Frivold, Physikal. Z. 25, 1924, S. 465; A. L. Robinson, J. physic. Chem. 33, 1929, S. 1193. <sup>28</sup> E. Schreiner und O. E. Frivold, Z. physikal. Chem. 124, 1926, S. 1. <sup>29</sup> L. Thomas und E. Marum, Z. physikal. Chem. A 143, 1929, S. 191; siehe auch P. Walden und H. Gloy, Z. physikal. Chem. A 144, 1926, S. 395.

<sup>30</sup> L. Onsager, Physikal. Z. 27, 1926, S. 388; 28, 1927, S. 277.

Theorie der verdünnten Lösungen berechnete Gleichgewichtskonstante  $K_c$  ist bis zu Ionenstärken ( $\mu$ ) von etwa  $1 \cdot 10^{-3}$  von der Natur der zugesetzten einwertigen Salze unabhängig und eine einfache Funktion der Ionenstärke:

$$4 + \log K_c = 0.263_6 + 7.62 \sqrt{\mu}.$$

Bei der Untersuchung der Extinktion von verdünnten Pikrinsäure-Salzsäuremischungen treten Störungen durch anderweitige (sekundäre) Effekte auf, durch die ein strenger Beweis der gemachten Annahme verhindert wird, doch bleibt dieselbe wahrscheinlich. Der Logarithmus des Aktivitätskoeffizienten einwertiger Ionen in äthylalkoholischer Lösung wird nach der oben angegebenen Abhängigkeit von  $K_c$  von  $\sqrt{\mu}$  in Übereinstimmung mit der Debyeschen Theorie der Elektrolyte (bis zu Ionenstärken einwertiger Ionen von  $1 \cdot 10^{-3}$ ) proportional der Wurzel aus der Ionenstärke gefunden, doch ergibt sich statt des theoretischen Proportionalitätsfaktors 2.8 der Faktor 3.8. Es wird darauf verwiesen, daß sich aus Messungen von elektromotorischen Kräften der Wert 3.4 ergibt. Aus den wenigen vorliegenden exakten Untersuchungen bei genügend kleiner Konzentration geht hervor, daß die Differenzen zwischen dem nach der Debyeschen Theorie berechneten und den gefundenen Proportionalitätsfaktoren mit sinkender Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels größer werden. Ähnliches scheint für den Proportionalitätsfaktor im Leitfähigkeitskoeffizienten zu gelten.

Die Kosten dieser Arbeit wurden teilweise aus einem Stipendium, das die van-'t-Hoff-Stiftung dem einen von uns zur Untersuchung nichtwässriger Elektrolytlösungen gewährt hat, bestritten. Der genannten Institution sei auch an dieser Stelle bestens gedankt.

---

# Zur Kenntnis der Aussalzwirkung

(Zweite Mitteilung<sup>1</sup>)

Von

Philipp Groß und Maria Iser

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. März 1930)

Im folgenden berichten wir über einige weitere Versuche, die wir als Fortsetzung und zur Ergänzung früherer zur Untersuchung der Aussalzwirkung, insbesondere zur Prüfung der Gültigkeit der elektrostatischen<sup>2</sup> Theorie dieses Effekts, angestellt haben. Sie betrafen wieder die Verteilung von Azeton und Blausäure zwischen Benzol und wässerigen Salzlösungen verschiedener Konzentration. Die Eignung von Verteilungsversuchen für den vorliegenden Zweck und die Gründe zur Wahl der erwähnten Versuchsstoffe wurden in der früheren Mitteilung erörtert. Als aussalzende Substanzen wurden verwendet: Die Chloride des Natriums, Lithiums und Magnesiums, die Sulfate des Kaliums, Magnesiums und des Lanthans und Natriumnitrat. Die Untersuchung der Aussalzwirkung der genannten Alkalichloride und des Natriumnitrats erfolgten zur Ergänzung der früher an einwertigen Salzen erhaltenen Resultate, die der übrigen Salze zum Studium des Wertigkeitsinflusses. Ihre Auswahl wurde so getroffen, daß Komplikationen bei der Analyse (Thiosulfat oder Jodverbrauch, Niederschlagsbildung) oder durch Sekundäreffekte (Hydrolyse) usw., nicht zu erwarten waren.

Zu allen Lösungen wurde Leitfähigkeitswasser verwendet. Das zu Verteilungsversuchen von Azeton verwendete Benzol wurde wie früher beschrieben gereinigt. Im Prinzip ebenso reinigten wir das Benzol zu den Versuchen mit Blausäure, machten uns bei dessen Reinigung aber die bei einem diesbezüglichen Versuch gewonnene Erfahrung zunutze, daß Benzol weniger oft bis zum Verschwinden des Jodverbrauchs ausgefroren werden muß, wenn man es vorher einige Zeit mit alkalischer Permanganatlösung schüttelt. Blausäure und Azeton wurden wie früher beschrieben dargestellt bzw. gereinigt. Die Reindarstellung von Lithiumchlorid erfolgte aus dem reinsten Handelsprodukt durch wiederholte Umfällung mit Ammonkarbonat „z. A.“, es wurde im Salzsäurestrom zur Trockene eingedampft und schwach geglüht, die Konzentration der Lösungen wurde gravimetrisch bestimmt (Silberchlorid — Lithiumsulfat, die damit

<sup>1</sup> Wir beziehen uns im folgenden öfters auf eine frühere experimentelle Untersuchung über Aussalzwirkung an Azeton und Blausäure, Ph. Groß und K. Schwarz, Monatsh. Chem. 55, 1930, S. 287, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 139, 1930, S. 179. <sup>2</sup> P. Debye u. I. Mc Aulay, Physikal. Ztschr. 26, 1925, S. 23; P. Debye, Z. physikal. Chem. 130, 1927, S. 76.



verbundene Kontrolle der Reinheit fiel befriedigend aus). Natriumchlorid zur Analyse wurde durch Einleiten von Chlorwasserstoff gefällt, durch schwaches Glühen und im Vakuum über Kalilauge getrocknet und direkt eingewogen. Natriumnitrat „de Haën z. A. mit Garantieschein“ wurde bei ca. 120° getrocknet und direkt eingewogen, kristallisiertes Magnesiumchlorid und Magnesiumsulfat, beide „de Haën z. A. mit Garantieschein“, wurden direkt verwendet, die Konzentration der Lösungen gravimetrisch bestimmt (Silberchlorid bzw. Baryumsulfat). Das reinste im Handel erhältliche Lanthannitrat wurde zur Darstellung von reinem Lanthansulfat mit Ammonchlorid und Ammonoxalat wiederholt gefällt<sup>3</sup>, zum Oxyd geglüht und mit Schwefelsäure abgeraucht. Die Lösung reagierte neutral. Sie wurde durch Einwaage hergestellt und durch Analyse (Baryumsulfat) kontrolliert.

Der Azetongehalt der Lösungen wurde unter Einhaltung der in der früheren Mitteilung angegebenen Kautelen jodometrisch bestimmt. Die Bestimmung der Blausäure erfolgte nicht wie früher fällungsanalytisch, sondern ebenfalls jodometrisch<sup>4</sup>, u. zw. wurde die Blausäure in bikarbonat-karbonat-alkalischer Lösung (zirka 0.02 Mol pro l) mit 0.01 *n*-Jodlösung nach  $CN' + J_2 = JCN + J'$  oxydiert. Den Umschlag bildete die in etwa 1 cm<sup>3</sup> zugefügtem Benzol auftretende, gerade wahrnehmbare Violett-färbung. Wir haben uns in einer Reihe von diesbezüglichen Versuchen davon überzeugt, daß die nach der eben erwähnten Analysenmethode erhaltenen Werte mit fällungsanalytisch wie früher bestimmten innerhalb der Versuchsfehler übereinstimmen. Der Titer der verwendeten Jodlösung wurde gegen eine wie früher mit Kaliumjodat eingestellte Thiosulfatlösung gestellt und häufig kontrolliert.

Die Ausführung der Versuche selbst und die Probeentnahme der azetonhaltigen Lösungen erfolgte wie früher, die Probeentnahme aus den Versuchen an Blausäure wurde etwas geändert, der neuen Analysenmethode und dem Umstand entsprechend, daß die in dieser Mitteilung beschriebenen Versuche an wesentlich verdünnteren Blausäurelösungen angestellt wurden. Aus der wässrigen Phase wurden je 5 cm<sup>3</sup> entnommen und in 10 cm<sup>3</sup> 1-*n*-Natronlauge einfließen gelassen, die doppelte äquivalente Menge Natriumbikarbonat zugefügt und nach Zusatz von Benzol titriert. Zur Analyse der benzolischen Phase wurden 20 cm<sup>3</sup> mit einer Pipette mit Überlauf entnommen, dreimal mit je 5 cm<sup>3</sup> 1-*n*-Natronlauge ausgeschüttelt und nach Zusatz der entsprechenden Menge Natriumbikarbonat titriert. Besondere Versuche hatten ergeben, daß das Benzol nach dem dritten Ausschütteln keine nachweisbaren Mengen von Blausäure mehr enthielt. Die Konzentration jeder Phase wurde immer zweimal bestimmt und in allen Reihen nur jene Versuche verwertet, bei denen beide Bestimmungen mindestens auf 0.3% übereinstimmten. Eine konstante Differenz zwischen der zuerst entnommenen Probe aus der benzolischen Phase haben wir bei den hier beschriebenen Versuchen mit Blausäure, bei denen größere Volumina verdünnterer Lösung, als früher angewandt wurden, nicht bemerkt. Die Fehler<sup>5</sup> dürften im Mittel etwa 0.3% betragen.

<sup>3</sup> W. Muthmann und H. Rölig, Ber. D. ch. G. 31, 1889, S. 1718. <sup>4</sup> E. Rupp Arch. Pharmazie 241, 1903, S. 328; 243, 1905, S. 466. I. M. Kolthoff, Maßanalyse II, Berlin 1923, S. 386. <sup>5</sup> Bei der Wiederholung in der Lanthansulfat-Blausäurereihe, bei der wegen der niedrigen Konzentration nur sehr kleine Effekte auftreten, erhielten wir auf etwa 1‰ übereinstimmende Resultate. Da wir aber die Reihen im allgemeinen nicht wiederholten, können einzelne Fehler, die das Mittel übersteigen, häufiger sein als in der früher beschriebenen Versuchsreihe.

Die Verteilungsverhältnisse bei den Versuchen ohne Salzzusatz stimmen mit den früher gefundenen innerhalb des gemeinsamen Konzentrationsbereiches befriedigend überein. Das Ergebnis der Verteilungsversuche an Blausäure bei niedrigen Konzentrationen haben wir in der früheren Mitteilung schon angegeben und Übereinstimmung festgestellt. Wir verzichten deshalb auf eine ausführliche Wiedergabe.

Die Auswertung der Aussalzversuche wurde wie früher vorgenommen. Es wurde der Quotient aus dem Verteilungsverhältnis ohne ( $t_0$ ) und mit Salzzusatz ( $t_s$ ) bei der gleichen Konzentration im Benzol  $\frac{t_0}{t_s} = \frac{(c_w)_0}{(c_w)_s} = f_c$  gebildet<sup>6</sup>. Wir haben hieraus wie früher das Verhältnis der Konzentrationen, ausgedrückt in Molen in gleichen Mengen Wasser ( $f_m = \frac{(m_w)_0}{(m_w)_s}$ ), berechnet. In den Tabellen geben wir außerdem noch die Koeffizienten  $b_c$ ,  $b_m$  und  $\beta$  an, deren Bedeutung ist:

$$b_c = \frac{1 - \frac{1}{f_c}}{\mu}, \quad b_m = \frac{1 - \frac{1}{f_m}}{\mu}, \quad \beta = \frac{\log f_m}{\mu},$$

wobei  $\mu = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$  ( $c_i$  = Ionenkonzentration in Mol/l,  $z_i$  = Ionenwertigkeit) die Ionenstärke bedeutet. Für ein-einwertige Salze wird die Ionenstärke mit den Salzkonzentrationen ( $c_s$  = Salzkonzentration) identisch. Wir geben in den Tabellen außerdem die mittlere Konzentration der verteilten Substanz ( $c$  = Mole pro l) und die Versuchstemperatur an.

Tabelle I.

## Lithiumchlorid.

$c_s$	$\frac{1}{f_c}$	$f_m$	$100 b_c$	$100 b_m$	$100 \beta$
Azeton, $c = 0.02$ , $t = 15^\circ \text{C}$ .					
0.204	0.970	1.027	14	13	5.6
0.409	0.942	1.053	14	12	5.5
0.817	0.875	1.125	15	13	6.3
1.226	0.812	1.203	15.3	14	6.7
1.634	0.751	1.291	15.2	13.7	6.7 <sub>6</sub>

<sup>6</sup> Die Werte  $f_c$  stellen das direkte Experimentalergebnis dar. Zur Berechnung von  $f_m$  verwendeten wir die Dichteangaben in den International Critical Tables III. Band, S. 54 ff. Die Dichten wässriger Lanthansulfatlösungen haben wir bestimmt:

$$\begin{aligned} c = 0.0510 & \quad d_4^{15} = 1.0210 \\ c = 0.0255 & \quad d_4^{15} = 1.0104 \end{aligned}$$

$c_s$	$\frac{1}{f_c}$	$f_m$	$100 b_c$	$100 b_m$	$100 \beta$
Blausäure, $c = 0.02$ , $t = 15^\circ \text{C}$ .					
0.204	1.008	0.988	— 4	— 5.9	— 2.5
0.407	1.012	0.980	— 3.0	— 4.9	— 2.1
0.814	1.014	0.971	— 1.7	— 3.6	— 1.6
1.221	1.011	0.966	— 0.9	— 2.8	— 1.2
1.628	1.004	0.967	— 0.2	— 2.1	— 0.9
2.035	0.998	0.964	+ 0.1	— 1.8	— 0.8

Tabelle II.

## Natriumchlorid.

$c_s$	$\frac{1}{f_c}$	$f_m$	$100 b_c$	$100 b_m$	$100 \beta$
Azeton, $c = 0.02$ , $t = 15^\circ \text{C}$ .					
0.096	0.976	1.005	25	23	10
0.197	0.954	1.044	23	22	9.9
0.4	0.904	1.098	24	22	10.3
0.8	0.810	1.216	24.2	22.2	10.6
1.2	0.711	1.370	23.9	22.5	11.4
1.6	0.619	1.567	23.8	22.6	12.2
2.0	0.528	1.823	23.6	22.6	13.0

Blausäure,  $c = 0.02$ ,  $t = 15^\circ \text{C}$ .

0.4	1.010	0.983	— 3	— 5	— 2
0.8	1.021	0.965	— 2.7	— 4.7	— 1.9
1.2	1.030	0.949	— 2.5	— 4.4	— 1.9
1.6	1.040	0.933	— 2.5	— 4.5	— 1.9
2.0	1.053	0.915	— 2.6	— 4.7	— 1.8

Blausäure,  $c = 0.1$ ,  $t = 15^\circ \text{C}$ .

0.4	1.009	0.984	— 2	— 4	— 1.8
0.8	1.020	0.965	— 2.4	— 4.5	— 1.9
1.2	1.030	0.948	— 2.5	— 4.1	— 1.7
1.6	1.040	0.931	— 2.5	— 4.0	— 1.7
2.0	1.050	0.915	— 2.5	— 4.1	— 1.7

Tabelle III.

## Natriumnitrat.

$c_s$	$\frac{1}{f_c}$	$f_m$	$100 b_c$	$100 b_m$	$100 \beta$
Azeton, $c = 0.02$ , $t = 25^\circ \text{C}$ .					
0.8	0.914	1.070	10.8	8.2	3.7
1.2	0.862	1.119	11.5	8.9	4.0
1.6	0.813	1.171	11.7	9.2	4.3
2.0	0.766	1.225	11.7	9.2	4.42

Blausäure,  $c = 0.02$ ,  $t = 15^\circ \text{C}$ .

0.4	1.003	0.987	— 0.6	— 3.5	— 1.5
0.8	1.001	0.977	— 0.1	— 2.9	— 1.3
1.2	0.993	0.972	+ 0.6	— 2.4	— 1.0
1.6	0.976	0.977	+ 1.5	— 1.5	— 0.6
2.0	0.947	0.993	+ 2.7	— 0.35	— 0.15



Tabelle IV.  
Kaliumsulfat.

$c_s$	$\frac{1}{f_c}$	$f_m$	$100 b_c$	$100 b_m$	$100 \beta$
Azeton, $c = 0.02$ , $t = 15^\circ \text{C}$ .					
0.0533	0.958	1.042	26	25	11
0.107	0.912	1.093	27	26.4	12.9
0.214	0.827	1.200	26.9	26.2	12.3
0.321	0.743	1.331	26.7	25.8	12.9
0.428	0.662	1.486	27.3	25.6	13.4
0.533	0.568	1.726	26.9	26.2	14.8
Azeton, $c = 0.5$ , $t = 15^\circ \text{C}$ .					
0.107	0.910	1.098	28	28	14.1
0.214	0.821	1.216	27.9	27.5	13.2
0.321	0.735	1.358	27.6	27.4	13.8
0.428	0.654	1.524	27.0	26.9	14.4
0.533	0.568	1.757	27.0	27.0	15.2
Blausäure, $c = 0.02$ , $t = 15^\circ \text{C}$ .					
0.107	1.016	0.981	— 4.9	— 5.9	— 2.6
0.214	1.028	0.966	— 4.3	— 5.6	— 2.4
0.321	1.038	0.952	— 3.9	— 5.2	— 2.2
0.428	1.048	0.938	— 3.7	— 5.2	— 2.2
0.533	1.054	0.929	— 3.4	— 4.75	— 2.06

Tabelle V.

## Magnesiumchlorid.

$c_s$	$\frac{1}{f_c}$	$f_m$	$100 b_c$	$100 b_m$	$100 \beta$	$100 \beta'$
Aceton, $c = 0.02$ , $t = 15^\circ$ .						
0.135	0.952	1.047	11.7	11.1	4.9	3.4
0.270	0.909	1.094	11.2	10.5	4.8	3.2
0.405	0.861	1.152	11.4	10.8	5.0	3.5
0.542	0.816	1.212	11.3	10.7	5.2	3.54
0.667	0.771	1.281	11.4	10.9	5.35	3.74
Blausäure, $c = 0.02$ , $t = 15^\circ \text{C}$ .						
0.0694	0.998	1.003	1.4	1.3	0.6	— 1.2
0.139	0.993	1.005	1.7	1.2	0.5	— 1.1
0.278	0.982	1.012	2.1	1.5	0.6	— 1.0
0.416	0.972	1.020	2.2	1.6	0.7	— 0.95
0.555	0.963	1.028	2.3	1.7	0.73	— 0.91

Tabelle VI.

## Magnesiumsulfat.

$c_s$	$\frac{1}{f_c}$	$f_m$	$100 b_c$	$100 b_m$	$100 \beta$	$100 \beta'$
Azeton, $c = 0.02$ , $t = 15^\circ \text{C}$ .						
0.102	0.930	1.074	17	17	7.7	6.3
0.204	0.865	1.155	16.7	16.6	7.8	6.5
0.305	0.803	1.244	16.2	16.0	7.8	6.5
0.479	0.693	1.438	16.0	15.9	8.23	7.03

$c_s$	$\frac{1}{f_c}$	$f_m$	$100 b_c$	$100 b_m$	$100 \beta$	$100 \beta'$
Azeton, $c = 0.5$ , $t = 15^\circ \text{C}$ .						
0.102	0.936	1.069	16	16	7.2	5.8
0.204	0.873	1.149	15.5	16.1	7.5	6.2
0.305	0.807	1.246	15.8	16.3	7.8	6.6
0.406	0.743	1.356	15.8	16.2	8.1	6.9 <sub>2</sub>
0.479	0.678	1.489	16.7	16.2	8.5	7.7 <sub>3</sub>
Blausäure, $c = 0.02$ , $t = 15^\circ \text{C}$ .						
0.101	1.012	0.987	-3.1	-3.2	-1.4	-2.6
0.203	1.025	0.975	-3.1	-3.1	-1.4	-2.7
0.304	1.037	0.964	-3.0	-3.1	-1.3	-2.5
0.406	1.048	0.953	-3.0	-3.1	-1.3 <sub>0</sub>	-2.5
0.507	1.057	0.944	-2.8	-2.9	-1.2 <sub>3</sub>	-2.4 <sub>3</sub>

Tabelle VII.

## Lanthansulfat.

$c_s^7$	$\frac{1}{f_c}$	$f_m$	$100 b_c$	$100 b_m$	$100 \beta$
Azeton, $c = 0.02$ , $t = 15^\circ \text{C}$ .					
0.0096	0.982	1.017	12	12	5
0.0192	0.964	1.036	13	12	5.3
0.0287	0.947	1.053	12.3	11.6	5.2
0.0383	0.931	1.070	12.0	11.3	5.1
0.0479	0.914	1.087	11.9	11.2	5.1
Blausäure, $c = 0.02$ , $t = 15^\circ \text{C}$ .					
0.0102	1.005	0.993	-3	-3	-2
0.0204	1.010	0.984	-3.3	-3.6	-1.6
0.0306	1.015	0.978	-3.3	-3.6	-1.6
0.0408	1.019	0.971	-3.1	-3.4	-1.5
0.0510	1.025	0.967	-2.8	-3.3	-1.4

Das in den Tabellen enthaltene Material bestätigt die früheren Ergebnisse: Der Aussalzeffekt ist sehr abhängig von der Natur der auszusalzenden Substanz, wenig von deren Konzentration, er ist abhängig von der Natur des Salzes und dessen Konzentration im allgemeinen ungefähr proportional.

Bezüglich der Deutung der Aussalzversuche können wir uns im Hinblick auf die Erörterungen in der früheren Mitteilung kurz fassen. Doch sei hinsichtlich der Umkehrung des Aussalzeffektes, die fast alle Salze an Blausäure bewirken, noch bemerkt: Dieser Effekt ist im Prinzip (ohne daß man die elektrostatische Theorie heranzieht) durch Bildung einer neuen, in Benzol unlöslichen Verbindung eines Ions des Zusatzsalzes mit der Blausäure (etwa eines komplexen Ions) erklärlich. Bedeutet  $c_{w0}$  die analytische Konzentration an Blausäure vor dem Salzzusatz,  $c_i'$  die Konzentration des komplexen Ions mit  $n$  Molekülen Blausäure,  $(c_w)_s$  die analytische Konzentration nach Salzzusatz und  $c_b$  die Konzentration der Blausäure in Benzol, so muß gelten:

<sup>7</sup>  $c_s$  ist bezogen auf  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ .

$$c_{w0} = K c_b, \quad (c_w)_s = n c_i' + K c_b$$

$$c_i' \varphi_i' = k c_i K^n c_b^n \varphi_i$$

( $\varphi_i$  = Aktivitätskoeffizient des Ions  $i$ ,  $k$  = Konstante des Gleichgewichts zwischen komplexem und nicht komplexem Ion.) Bei geringer Komplexbildung kann man in erster Näherung die Konzentration der nichtkomplexen Ionen mit der analytischen Salzkonzentration identifizieren, weiters angenähert  $\varphi_i = \varphi_i'$

setzen, und erhält:  $\frac{1}{f_c} = \frac{(c_w)_s}{(c_w)_0} = 1 + n k K^{n-1} c_b^{n-1} c_i$ .

Der „Einsalzeffekt“ wird also nur dann von der Konzentration der Blausäure unabhängig, wenn sich nur ein Molekül Blausäure mit einem Ion verbindet, was nicht sehr wahrscheinlich ist. Überdies ist gerade bei jenen Ionen, bei denen man eine Komplexverbindung noch am ehesten annehmen könnte ( $Mg^{++}$ ,  $Li^+$ ), die Umkehrung des Aussalzeffektes am wenigsten ausgeprägt, es ist weiter recht wenig wahrscheinlich, daß mit Ausnahme des Magnesiumchlorids und Lithiumnitrats, alle untersuchten Salze (oder ihre Ionen) Verbindungen mit der Blausäure geben.

Zum Vergleich der Ergebnisse mit der Debye'schen Theorie haben wir noch einige kurze theoretische Bemerkungen, die (früher nicht behandelten) mehrwertigen Ionen betreffend, nachzutragen. Die vierte Potenz der charakteristischen Länge der elektrostatischen Theorie der Aussalzwirkung ( $R^4$ ) ist proportional dem Quadrat der Wertigkeit des Ions ( $z^2$ ), das die Aussalzwirkung hervorbringt. Für den Fall, daß der Ionenradius größer ist als die charakteristische Länge ( $R < a$ ), ist die Aussalzwirkung in erster Annäherung proportional  $R^4$ , also proportional dem Wertigkeitsquadrat. Im anderen Fall ( $R > a$ ) ist sie in erster Näherung proportional  $R^3$ , also proportional der  $3/2$ -Potenz der Wertigkeit. Es wird also für den Fall großer Aussalzwirkung ( $a < R$ ) für Azeton  $\frac{1}{f} = 1 - 0.167 c_s \frac{1}{2} \sum \nu_i z_i^{3/2}$  ( $\nu_i$  = Zahl der Ionen der Wertigkeit  $z_i$ , in die ein Salzmolekül zerfällt) und für den anderen Fall ( $a > R$ )  $\frac{1}{f} = 1 - \frac{0.26}{a} c_s \frac{1}{2} \sum \nu_i z_i^2 = 1 - \frac{0.26}{a} \mu$  ( $\mu$  = Ionenstärke,  $a$  = Ionenradius in Angströmeinheiten). Für Blausäure gilt unter Verwendung der früheren Rechnungsgrundlagen  $\frac{1}{f} = 1 + \frac{0.027}{a} \mu$ . Wir haben deshalb die Koeffizienten  $b_c$ ,  $b_m$  und  $\beta$  unter Verwendung der Ionenstärken<sup>8</sup>

<sup>8</sup> Es sei aber darauf hingewiesen, daß die Koeffizienten  $\frac{1}{2} \sum \nu_i z_i^2$  und  $\frac{1}{2} \sum \nu_i z_i^{3/2}$  sich bei mehrwertigen Ionen recht erheblich unterscheiden:

1-wertig:	$\frac{1}{2} \sum \nu_i z_i^2 = 1$	$\frac{1}{2} \sum \nu_i z_i^{3/2} = 1$
1-2	= 3	= 2.41
2-2	= 4	= 2.83
2-3	= 15	= 9.44



und nicht der Konzentrationen berechnet, was bei Vergleich des Effekts an Magnesiumsulfat und Lanthansulfat mit der Theorie zu beachten ist.

Bei den höherwertigen Salzen tritt ein merkbarer Effekt schon bei kleineren Konzentrationen, also in verdünnteren Lösungen auf, woraus man aber doch nicht schließen darf, daß die nach der Theorie errechneten Konstanten dort eine bessere Konstanz als in den konzentrierten Lösungen einwertiger Elektrolyte aufweisen müssen, weil die durch gegenseitige Beeinflussung der Ionen bedingte Korrektur<sup>9</sup> mit steigender Wertigkeit ebenfalls stark anwächst.

Wir sind der Ansicht, daß durch die vorliegenden Versuche die elektrostatische Theorie der Aussalzwirkung bestätigt wird. Die auf Ionenstärken bezogene Aussalzwirkung an Azeton ist bei allen untersuchten Salzen ungefähr so groß, wie es nach der Theorie zu erwarten war. Mit Ausnahme von Magnesiumchlorid zeigen alle untersuchten Salze die erwartete Umkehrung des Effektes, ebenfalls ungefähr von der Größe, die theoretisch erwartet wurde. Es wurde schon in der früheren Mitteilung erwähnt, daß der Effekt übereinstimmend mit der Theorie nur wenig von der Konzentration der auszusalzenden Substanz abhängt<sup>10</sup>.

Die vielfach beobachtete Abnahme der molaren Einsalzwirkung mit steigender Salzkonzentration kann ohne weitere Zusatzannahme durch den wachsenden Einfluß der Ionenwolke erklärt werden. Wir wollen hier nicht weiter auf die in der früheren Mitteilung diskutierten andersartigen Effekte, die den elektrostatischen verwischen können, eingehen, nur zu den in Tabelle V wiedergegebenen Versuchen an Magnesiumchlorid noch bemerken: Der Effekt des Magnesiumchlorids an Azeton ist verhältnismäßig klein, kleiner als der der Alkalichloride (auch des Lithiumchlorids), die Umkehrung bei Blausäure tritt nicht ein. Wäre die Aussalzwirkung durch Wasserentzug aus dem Lösungsmittel zu erklären, so hätte man gerade durch Magnesiumsalze einen stärkeren Effekt erwartet. Nimmt man an, daß in Lösung bei diesem Ion chemische Hydrate existieren, so muß der elektrostatische Teil der Aussalzwirkung wegen des großen Ionenradius klein sein. Wir haben die Koeffizienten  $\beta'$  unter der Annahme eines hydratisierten Ions  $[\text{Mg}(\text{OH}_2)_6]^{++}$  in Lösung<sup>11</sup> berechnet und in der siebenten Spalte der Tabellen V und VI angegeben. Man sieht, daß nach dieser Berechnungsart die Umkehrung des Effektes eintritt. Es stört

<sup>9</sup> Ph. Groß, Monatsh. Chem. 53/54, 1929, S. 449, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 138, Suppl. 1929, S. 449. <sup>10</sup> Der geringe Unterschied bei höherer Konzentration zwischen den jetzt an 0.02 und dem früher an 0.6 molarer Blausäure erhaltenen Werten ist, da der Effekt sehr klein ist und in verhältnismäßig konzentrierter Lösung gemessen wurde, durchaus verständlich. Der allgemeine Gang ist bei beiden Versuchsreihen der gleiche. <sup>11</sup> Die spezielle Annahme ist willkürlich, wir halten sie aber für plausibel.

in diesem Zusammenhang wegen des großen Radius nicht, daß die Wirkung recht klein ist.

### **Zusammenfassung <sup>12</sup>.**

Die experimentelle Untersuchung des Aussalzeffektes der Nitrate des Lithiums, Natriums, Kaliums, Zäsius und Magnesiums, der Chloride des Lithiums, Natriums, Kaliums und Magnesiums, der Sulfate des Kaliums, Magnesiums und des Lanthans auf Azeton und Blausäure hat die elektrostatische Theorie dieses Effektes im allgemeinen bestätigt. Die Aussalzwirkung erfährt mit wenigen Ausnahmen (Lithiumnitrat, Magnesiumchlorid) die nach der Theorie erwartete Umkehrung des Effektes an Blausäure, doch kann gezeigt werden, daß diese Ausnahmen der Theorie, die weitere Effekte nicht ausschließt, nicht widersprechen. Der Aussalzeffekt der einzelnen Salze ist von deren Natur abhängig; die auf gleiche Ionenstärken bezogenen Effekte sind in Übereinstimmung mit der Theorie von ungefähr der gleichen Größe. Der Aussalzeffekt ist wenig abhängig von der Temperatur und von der Konzentration der ausgesalzenen Substanz, er ist der Konzentration der Salze im allgemeinen ungefähr proportional, doch tritt die Umkehrung des Effektes an Blausäure mit steigender Konzentration des Salzes vielfach weniger hervor.

---

<sup>12</sup> Wir fassen die Ergebnisse beider Mitteilungen zusammen.

## Über Löslichkeitsbeeinflussung von Kalziumjodat durch Alkalichloride

Von

Philipp Groß und St. Simon Klinghoffer

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. März 1930)

Im folgenden berichten wir über Versuche zur Bestimmung der Löslichkeitsbeeinflussung von Kalziumjodathexahydrat durch Alkalichloride, die zur Abschätzung des Aktivitätskoeffizienten ähnlicher zwei-einwertiger Salze in konzentrierteren Lösungen der Alkalichloride dienen können.

Das verwendete Kalziumjodathexahydrat wurde aus Lösungen von Kalziumchlorid und Kaliumjodat, beide Merck z. A., gefällt<sup>1</sup>, die Analyse ergab befriedigende Resultate. Kaliumchlorid und Ammoniumchlorid, beide Merck z. A., wurden nach Reinheitsprüfung direkt verwendet, Natriumchlorid, Merck z. A., wurde durch Einleiten von Chlorwasserstoff umgefällt, Lithiumchlorid durch mehrfaches Umfällen mit Ammoniumkarbonat über das Karbonat gereinigt. Die Lösungen von Natrium-, Ammonium- und Kaliumchlorid wurden durch Verdünnen verschiedener durch Einwaage eingestellter Lösungen hergestellt, der Gehalt der Lithiumchlorid-Stammlösungen gravimetrisch bestimmt.

Sämtliche Versuche wurden bei 25·0° C ausgeführt. Die Temperatur war auf 0·05° genau eingestellt und innerhalb 0·005° konstant. Die gesättigten Lösungen wurden in der üblichen Weise hergestellt, indem 50 cm<sup>3</sup> der Lösung mit zirka 1 g Bodenkörper in zugeschmolzenen Flaschen von zirka 60 cm<sup>3</sup> Inhalt 24–48 Stunden im Thermostaten geschüttelt wurden. Zu jeder Löslichkeitsbestimmung wurden zwei, zur Bestimmung der Löslichkeit in Wasser vier Kolben angesetzt, von denen einer (zwei) vorher zur Übersättigung bei 25° kurze Zeit bei erhöhter Temperatur geschüttelt wurde. Die gesättigten Lösungen wurden nach dem Absitzen bei 25° durch ein Watte-Filter<sup>2</sup> in verschließbare Kolben gehebert, aus denen je 10 oder 15 cm<sup>3</sup> abpipettiert wurden. Es wurden aus jedem Kolben mindestens zwei Proben analysiert und nur jene Versuche verwertet, bei denen alle Analysen bei einer bestimmten Konzentration des Zusatzsalzes mindestens auf 0·3% übereinstimmten. Die Übereinstimmung war im allgemeinen besser.

In der zunächst folgenden Tabelle I geben wir die Versuchsergebnisse an. In der ersten Spalte steht unter  $\bar{c}$  die runde Konzentration des Zusatzsalzes (Mol/Liter), in den folgenden unter der jeweils genau angegebenen Konzentration  $c'$  des Zusatzsalzes die entsprechende Löslichkeit  $c$  in Millimolen Ca (JO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O im Liter.

<sup>1</sup> F. Milius und R. Funk, Ber. D. ch. G. 30, 1897, S. 1716. <sup>2</sup> Wir hatten uns vorher davon überzeugt, daß Jodatlösungen sogar bei mehrstündigem Schütteln bei 25° C mit reiner Watte keine Änderung des Titors erleiden.



Tabelle I.

$\overline{c'}$		KCl	NaCl	LiCl	NH <sub>4</sub> Cl
0	$c'$	0·000	0·000	0·000	0·000
	$c$	7·976	7·976	7·976	7·976
0·05	$c'$	50·14	50·02	48·43	50·14
	$c$	9·551	9·677	9·414	9·732
0·10	$c'$	99·71	99·47	96·32	99·07
	$c$	10·60	10·52	10·28	10·68
0·15	$c'$	149·8	149·5	144·8	149·8
	$c$	11·39	11·23	10·97	11·49
0·30	$c'$	298·7	323·4	288·6	298·7
	$c$	13·26	13·03	12·35	13·44
0·50	$c'$	500·0	498·8	483·0	500·0
	$c$	15·16	14·74	13·71	15·57
0·75	$c'$	747·4	747·4	784·3	747·4
	$c$	17·51	16·48	15·50	17·75
1·00	$c'$	898·0	1048	1126	1048
	$c$	18·78	18·67	17·20	19·66
1·50	$c'$	1497	1491	1510	1491
	$c$	22·75	21·15	19·10	22·92
2·00	$c'$	1946	1988		
	$c$	25·59	23·65		

Die Volumskonzentrationen  $c$  wurden in Gewichtskonzentrationen  $m = \text{Millimole Ca}(\text{JO}_3)_2 \text{ pro } 1000 \text{ g Wasser}^3$  umgerechnet und gegen die Gesamtionenstärke  $\mu = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2$  ( $m_i = \text{Molarität der Ionen der Sorte } i \text{ pro } 1000 \text{ g Wasser, } z_i = \text{Wertigkeit}$ ) aufgetragen; die für die runden Werte von  $\mu$  erhaltenen Löslichkeiten sind in der Tabelle II zusammengestellt.

Tabelle II.

Sättigungskonzentration von  $\text{Ca}(\text{JO}_3)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ ,  $m = \text{Millimole (anhydr. Subst.) pro } 1000 \text{ g Wasser}$  bei runden Ionenstärken.

$\mu$	KCl	NaCl	LiCl	NH <sub>4</sub> Cl
	$m$			
0·0247	8·024	8·024	8·024	8·024
0·05	8·81	8·81	8·78	8·86
0·10	10·07	10·04	9·87	10·13
0·15	10·99	10·89	10·63	11·09
0·30	12·97	12·60	12·20	13·10
0·50	15·00	14·54	13·72	15·33
0·75	17·22	16·63	15·32	17·71
1·00	19·26	18·42	16·72	19·73
1·50	23·02	21·29	19·17	23·41
2·00	26·38	24·00	21·10	26·49

<sup>3</sup> Wir verwendeten die Dichteangaben in den Tabellen von Landolt-Börnstein-Roth. <sup>4</sup> G. N. Lewis u. M. Randall, Journ. Amer. Chem. Soc. 43, 1921, S. 1112.

Das Verhältnis der Sättigungskonzentrationen stellt noch nicht das reziproke Verhältnis der (stöchiometrischen) Aktivitätskoeffizienten<sup>5</sup> dar, weil der Bodenkörper kristallwasserhaltig ist. Es muß gelten:

$$\zeta_f = \zeta_+ + 2\zeta_- + 6\zeta_{\text{H}_2\text{O}} \quad (1)$$

( $\zeta$  = chemisches Potential,  $\zeta_f$  des festen Kalziumjodathexahydrats,  $\zeta_+$ ,  $\zeta_-$  der Ionen,  $\zeta_{\text{H}_2\text{O}}$  des Wassers)

$$\zeta_f - \zeta_+^0 - 2\zeta_-^0 - 6\zeta_{\text{H}_2\text{O}}^0 = RT [\ln(m + \gamma_+) + 2 \ln(m - \gamma_-) + 6 \ln a_{\text{H}_2\text{O}}]$$

( $\zeta^0$  = konzentrationsunabhängiger Bestandteil des thermodynamischen Potentials,  $\gamma_+$ ,  $\gamma_-$  Aktivitätskoeffizient der Ionen,  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  = Aktivität des Wassers). Bei Einführung des Aktivitätskoeffizienten des Salzes  $\gamma = (\gamma_+ \cdot \gamma_-)^{\frac{1}{2}}$  und Übergang zu Briggschen Logarithmen erhält man für konstante Temperatur:

$$\log m + \log \gamma + 2 \log a_{\text{H}_2\text{O}} = \text{const} = \log l. \quad (2)$$

Für die Aktivitäten des Wassers verwendeten wir durchgängig die aus Gefrierpunkten berechneten Werte<sup>6</sup>, und zwar nahmen wir für die gesättigte wässrige Lösung den Wert von Kalziumnitrat bei der Sättigungskonzentration des Kalziumjodathexahydrats, für die kalziumjodathexahydratgesättigten Lösungen der Alkalichloride die Werte der entsprechenden reinen Alkalichloridlösungen bei der gleichen Ionenkonzentration. Die Konstante  $\log l$  ( $4l$  ist das „wirkliche Löslichkeitsprodukt“) haben wir nach einem graphischen Verfahren ermittelt, das der Debye'schen<sup>7</sup> Elektrolyttheorie entspricht. Nach dieser gilt für hinreichend verdünnte Lösungen  $\log \gamma = -1.01 \sqrt{\mu}$ . Wir haben den Ausdruck  $y = \log m - 1.01 \sqrt{\mu} + 2 \log a_{\text{H}_2\text{O}}$  gegen  $\mu$  aufgetragen und für  $\mu = 0$ :  $y = \log l = -2.2240$  extrapoliert. Unter Zugrundelegung des so ermittelten Wertes von  $l$  und der wie oben beschriebenen gefundenen Wasseraktivitäten berechneten wir nach (2) den Aktivitätskoeffizienten, der für runde Ionenstärken in Tabelle III angegeben ist. Wegen der größeren Möglichkeit einer Fehlextrapolation für  $l$  ist der absolute Wert der Aktivitätskoeffizienten, welcher praktisch auch viel geringere Bedeutung hat, weniger sicher als der Quotient aus verschiedenen Aktivitätskoeffizienten. Der Fehler dieses Quotienten ist wesentlich bedingt durch Versuchsfehler, kann also nur wenige Promille betragen.

<sup>5</sup> G. N. Lewis, siehe Lewis und Randall, Thermodynamik, Berlin 1927, S. 280 ff. <sup>6</sup> Wir interpolierten die Werte aus den Angaben im II. Ergänzungsband des Landolt-Börnstein-Roth. Für die Überlassung des Manuskriptes danken wir den Verfassern der betreffenden Tabellen, den Herrn Otto Redlich und Peter Rosenfeld, herzlichst. <sup>7</sup> P. Debye und E. Hückel, Physikal. Ztschr. 24, 1923, S. 185, Zahlenwerte siehe auch Lewis-Randall, Zusatzkapitel von Otto Redlich, S. 346.

Tabelle III.

Aktivitätskoeffizient  $\gamma$  von Kalziumjodat in Alkalichloridlösungen bei runden Ionenstärken.

$\mu$	KCl	NaCl	LiCl	NH <sub>4</sub> Cl
	$\gamma$			
0.0247	0.745	0.745	0.745	0.745
0.05	0.679	0.679	0.682	0.675
0.10	0.596	0.598	0.608	0.593
0.15	0.548	0.553	0.567	0.543
0.30	0.469	0.483	0.499	0.464
0.50	0.411	0.424	0.450	0.402
0.75	0.363	0.377	0.411	0.353
1.00	0.331	0.346	0.383	0.322
1.50	0.285	0.310	0.349	0.280
2.00	0.252	0.286	0.334	0.256

Eine Darstellung der gefundenen Aktivitätskoeffizienten nach der Theorie von H ü c k e l<sup>8</sup> mit befriedigenden Werten der individuellen Konstanten dieser Theorie war nicht möglich.

Bei höheren Konzentrationen der Zusatzsalze treten Komplikationen durch Bildung neuer Bodenkörper ein, worauf wir nach eingehenden experimentellen Untersuchungen noch zurückzukommen hoffen. Bei 32° C wandelt sich Kalziumjodathexahydrat unter Wasser in Kalziumjodatmonohydrat um<sup>9</sup>. Es ist thermodynamisch<sup>10</sup> notwendig, daß diese Umwandlung unter wässerigen Lösungen bei niedrigerer von der Konzentration der Lösung abhängiger Temperatur eintritt.

**Zusammenfassung:** Die Löslichkeit von Kalziumjodathexahydrat in den wässerigen Lösungen von Lithiumchlorid, Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Ammoniumchlorid bei (neun) Konzentrationen einer Ionenstärke von  $\mu = 0.025$  bis  $\mu = 2$  wird gemessen, der Aktivitätskoeffizient wird hieraus berechnet.

<sup>8</sup> E. H ü c k e l, Physikal. Ztschr. 26, 1925, S. 93. <sup>9</sup> F. Milius und R. Funk, l. c. <sup>10</sup> H. G o l d s c h m i d t, Z. physikal. Chem. 17, 1895, S. 145.



# Über die Konstitution des Sappanins

Von

Ernst Späth

wirkl. Mitglied der Akademie der Wissenschaften

und

Konrad Gibian

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. März 1930)

Vor etwa 60 Jahren gewann J. Schreder<sup>1</sup> durch Schmelzen des Extraktes von Sappanholz (von *Caesalpinia Sappan*) mit Ätznatron neben Resorzin und geringen Mengen Brenzkatechin eine charakteristische Verbindung, die er „Sappanin“ nannte.

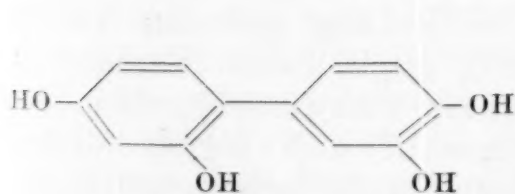
Nach Schreders Angaben schmilzt das Sappanin bei 201–202°, ist in heißem Wasser leicht, in kaltem jedoch schwer löslich und zeigt große Kristallisationsfähigkeit. Die dem Sappanin zumeist anhaftende rötliche Färbung, die der völlig reinen Verbindung nicht zukommt, kann durch Behandeln mit Zink und verdünnter Schwefelsäure zum Verschwinden gebracht werden. Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung des Sappanins dunkelkirschrot, unterchlorigsaure Alkalien geben eine grüne Färbung. Fehlingsche Lösung wird beim Erwärmen reduziert. Schreder bestimmte die Formel des lufttrockenen Sappanins zu  $C_{12}H_{10}O_4 \cdot 2H_2O$  und fand, daß bei 100° die 2 Mol. Kristallwasser abgegeben werden. Da Schreder bei der Behandlung des Sappanins mit Salpetersäure Styphninsäure erhielt, schloß er, daß in dieser Verbindung der Resorzinkomplex vorhanden sein müsse. Dieser Autor sprach die Vermutung aus, daß im Sappanin ein Abkömmling des Diphenyls vorliegen könne, ohne diese Annahme zunächst näher zu begründen. Die Möglichkeit, daß das Sappanin mit dem von L. Barth und J. Schreder<sup>2</sup> untersuchten Diresorzin identisch sein könne, haben diese beiden Chemiker nach einer genauen Prüfung beider Verbindungen abgelehnt. Dagegen erhielten sie bei der Zinkstaubdestillation des Sappanins Diphenyl, wodurch die Auffassung Schreders über die Beziehung des Sappanins zum Diphenyl eine Stütze erhielt.

Da sich in der Sammlung des II. Chemischen Laboratoriums der Wiener Universität eine kleine Menge Sappanin,

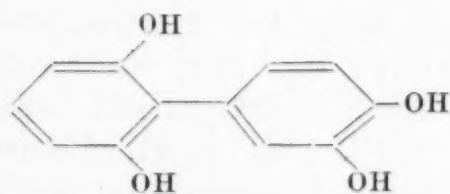
<sup>1</sup> Ber. D. ch. G. 5, 1872, S. 572. <sup>2</sup> Ber. D. ch. G. 12, 1879, S. 506.

die noch von Schreder stammte, vorfand, und dieser aus Pflanzenmaterial gebildete Stoff wegen seiner wahrscheinlichen Beziehung zum Diphenyl besonderes Interesse beanspruchte, haben wir die Untersuchung dieser Verbindung in Angriff genommen, nach einigen Schwierigkeiten die Konstitutionsformel bestimmt und schließlich die Synthese durchgeführt.

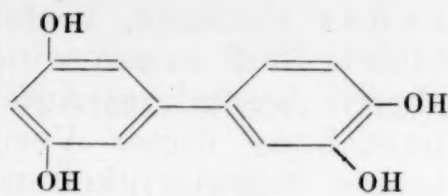
Zunächst konnten wir die von Schreder ermittelte Bruttoformel bestätigen. Durch Behandeln des Sappanins mit Diazomethan erhielten wir ein völlig methyliertes Produkt, das leicht rein als eine bei 74–75° schmelzende Verbindung erhalten werden konnte. Die Methoxylbestimmung derselben stimmt eindeutig auf den Tetramethyl-äther des Sappanins. Auch die Flüchtigkeit dieser Verbindung im Hochvakuum machte wahrscheinlich, daß die Bruttoformel des Sappanins zu Recht besteht. Bei der Behandlung des Sappanins mit Salpetersäure entstand gemäß dem Befunde Schreders Styphninsäure, die durch Sublimation im Hochvakuum leicht völlig rein gewonnen wurde. Dieses Ergebnis beweist, daß im Sappanin ein Benzolkern vorhanden ist, in dem in *m*-Stellung zwei Hydroxylgruppen zueinander stehen. Über die Stelle der Verknüpfung dieses Ringes mit dem anderen Komplex ist damit noch nichts Näheres gesagt. Nun haben wir Sappanin von neuem mit Diazomethan methyliert, aber nicht so wie früher mit einem Überschuß dieses Methylierungsmittels, sondern mit einer Menge, die bestenfalls die Bildung eines Trimethyl-äthers des Sappanins ermöglicht hätte. So war zu erwarten, daß der Benzolkern, der zwei Hydroxylgruppen in *m*-Stellung zueinander enthält, zum Teil monomethyliert und der zweite Komplex, der wahrscheinlich ebenfalls einen Benzolkern vorstellt, teilweise völlig methyliert sein wird. Bei der nachfolgenden Oxydation mit Kaliumpermanganat mußte der Benzolkern mit der freien phenolischen Hydroxylgruppe zerstört werden, der andere Komplex dagegen als Dimethoxybenzolkarbonsäure auftreten. Bei der Oxydation des partiell methylierten Sappanins wurde ein Säuregemisch erhalten, aus dem durch Sublimation und Umlösen reine Veratrumsäure gewonnen werden konnte. Durch diese Ergebnisse war die Anwesenheit von zwei Benzolkernen im Sappanin sichergestellt. Der eine erweist sich als Resorzinkomplex, der zweite als Brenzkatechin, welches in *p*-Stellung zu einer Hydroxylgruppe mit dem Resorzinkern verknüpft ist. Demnach waren für das Sappanin die folgenden drei Formeln möglich.



I.



II.



III.

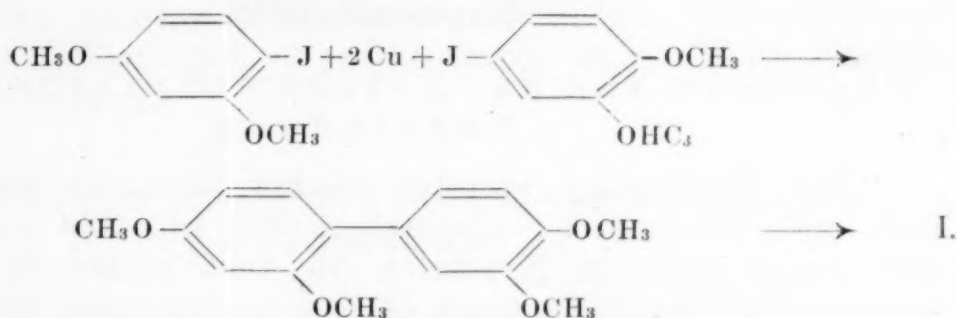
Von diesen drei Verbindungen schien uns die Formel I der richtige Ausdruck für den Aufbau des Sappanins zu sein. Wir waren nun bemüht, durch die Synthese des Sappanins eine völlige Klärung dieser Frage herbeizuführen.

Für die Darstellung von symmetrischen Methoxydiphenylabkömmlingen besitzen wir in dem von Fritz Ullmann<sup>3</sup> angegebenen Verfahren eine sehr brauchbare Methode. Zu diesem Behufe erhitzt dieser Forscher Methoxyjodbenzole mit Naturkupfer C, wobei in guter Ausbeute Verknüpfung der beiden Benzolkerne unter Bildung der entsprechenden symmetrischen Methoxydiphenyle eintritt. Da das Sappanin nach unseren Abbauversuchen ein unsymmetrisches Diphenylderivat vorstellt, ist für die Synthese dieser Verbindung das Verfahren von Ullmann nicht ohne Schwierigkeiten anwendbar. Nun gibt 1,2-Dimethoxy-4-jodbenzol mit Naturkupfer C in glatter Reaktion das bei 133° schmelzende 3,4,3',4'-Tetramethoxydiphenyl und ebenso liefert das 1,3-Dimethoxy-4-jodbenzol das bei 93° schmelzende 2,4,2',4'-Tetramethoxydiphenyl. Läßt man Naturkupfer C auf ein Gemisch der genannten Jodverbindungen einwirken, so war neben den vorstehend erhaltenen Tetramethoxydiphenylen auch die Bildung des unsymmetrischen 2,4,3',4'-Tetramethoxydiphenyls zu erwarten. Da diese drei Verbindungen in ihrem Aufbau große Ähnlichkeit aufweisen, war die Trennung derselben erst nach Mißerfolgen möglich. Schließlich aber gelang es, aus dem Reaktionsgemisch alle drei Verbindungen rein zu erhalten. Die eine war identisch mit 2,4,2',4'-Tetramethoxydiphenyl, die zweite stellte das 3,4,3',4'-Tetramethoxydiphenyl vor und die dritte mußte gemäß der vorgenommenen Synthese 2,4,3',4'-Tetramethoxydiphenyl sein. Der letztgenannte Stoff schmolz bei 74–75° und zeigte daher denselben Schmelzpunkt wie der Tetramethyläther des Sappanins. Da auch das Gemisch beider Stoffe bei derselben Temperatur schmolz, ferner das bei 74–75° schmelzende Produkt mit den anderen Tetramethoxydiphenylen starke Depressionen der Schmelzpunkte aufwies, war bereits sehr wahrscheinlich geworden, daß die synthetische Verbindung mit dem Sappaninmethyläther identisch war. Die Verseifung der synthetischen Verbindung gab ein Tetraoxydiphenyl, das dem Sappanin völlig glich. Beide Verbindungen und auch das Gemisch schmolzen im Vakuumröhrchen bei 210 bis 211°. Das synthetische Sappanin gab ferner dieselben Farbenreaktionen wie das aus dem Sappanholz gewonnene.

<sup>3</sup> Ann. Chem. 38, 1904, S. 332.



Der Verlauf der Synthese des Sappanins, die nach dem folgenden Schema vor sich geht,



beweist, daß die Formel I der richtige Ausdruck für die Konstitution des Sappanins ist. Die beiden anderen Vereinigungsmöglichkeiten führen, wie bereits erwähnt, zu den entsprechenden symmetrischen Tetramethoxy-diphenylen, die vom Sappaninmethyläther verschieden sind.

Das Sappanin hat deswegen ein gewisses Interesse für die Pflanzenchemie, weil Diphenyllderivate nur selten als Pflanzenstoffe aufgefunden worden sind. Man darf wohl annehmen, daß das Sappanin als solches in dem Sappanholz nicht vorhanden ist, sondern daß es durch Zersetzung einer anderen Verbindung, die bereits das Gerüst des Sappanins enthält, entstanden ist. Mit Rücksicht auf die Erfahrungen Barths könnte man vermuten, daß das Sappanin, ähnlich wie das Diresorzin, durch Vereinigung von Resorzin und Brenzkatechin im Laufe der Schmelze mit Ätznatron gebildet worden ist. Einige bisherige Ergebnisse sprechen aber gegen diese Ansicht. So ist das beim Schmelzen von Resorzin mit Ätznatron gebildete Diresorzin ein 3,5,3',5'-Tetraoxy-diphenyl, während die Hydroxylgruppen im Resorzinkern des Sappanins in den Stellungen 2,4 sich befinden. Doch wird es nützlich sein, diese nur vermutungsweise ausgesprochenen Ansichten durch Isolierung und Untersuchung der Sappanin liefernden Verbindung des Sappanholzes näher zu prüfen.

Den Schmelzpunkt des reinen 3,4,3',4'-Tetraoxy-diphenyls, dessen Konstitution auf Grund der durchgeführten Synthese außer Zweifel steht, bestimmten wir zu 229—230°. Verbindungen dieser Konstitution treten mehrfach in der Literatur auf. Barth und Schreder<sup>4</sup> beschrieben ein Dibrenzkatechin, für das sie den Schmelzpunkt 84° fanden. Fr. Fichter und W. Dietrich<sup>5</sup> erhielten bei der elektrochemischen Oxydation des Guajakols eine Verbindung, die bei der Verseifung ein Tetraoxy-diphenyl vom Schmelzpunkte 134° lieferte. Für diesen Stoff nahmen sie die Konstitution des 3,4,3',4'-Tetraoxy-diphenyls als sehr wahrscheinlich an. Unser Ergebnis beweist, daß diese Autoren, obwohl der Tetramethyläther ihrer Verbindung mit dem von uns erhaltenen 3,4,3',4'-Tetramethoxy-

<sup>4</sup> Ber. D. ch. G. 11, 1878, S. 1336. <sup>5</sup> Helv. chim. Acta VII, 140, 1924.

diphenyl im Schmelzpunkt gut übereinstimmt, das 3,4,3',4'-Tetraoxy-diphenyl nicht rein erhalten hatten.

### Experimentelles.

#### Sappanin und der Tetramethyläther dieser Verbindung.

Zur Verfügung standen einige Gramme Sappanin, die noch von Schreder stammten. Sie bildeten rötlichbraune, nur wenig gefärbte Kristalle, die fast reines Sappanin vorstellten. Der Schmelzpunkt derselben lag nach dem Trocknen bei 100° im Vakuumröhrchen bei 207—209° nach knapp vorangehendem Sintern. Durch Umlösen aus Wasser stieg der Schmelzpunkt auf 209—210°. Barth und Schreder bestimmten den Schmelzpunkt des Sappanins zu 201—202° (unkorr.) im offenen Röhrchen. Da beim Erhitzen des Sappanins in der offenen Kapillare geringe Zersetzungserscheinungen auftreten, darf die Übereinstimmung der beiden Schmelzpunkte als hinreichend genau angesehen werden. Durch das Umlösen aus Wasser trat eine Aufhellung der Färbung ein. Beim Sublimieren im Hochvakuum bei 230—240° und 0·01 mm wurde das Sappanin reinweiß vom Vakuummelzpunkt 210—211° erhalten.

4·940 mg Substanz gaben 12·010 mg CO<sub>2</sub> und 2·135 mg H<sub>2</sub>O (Pregl).

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>. Ber.: C 66·06, H 4·59%.

Gef.: C 66·31, H 4·83%.

Zur Methylierung des Sappanins wurden 0·5 g dieser Verbindung mit absolut-ätherischem Diazomethan, das aus 4 cm<sup>3</sup> Nitrosomethylurethan bereitet worden war, übergossen, hierauf 15 cm<sup>3</sup> absol. Methylalkohol hinzugefügt und 20 Stunden sich selbst überlassen. Dann wurde mit Äther versetzt und zur Entfernung des Methylalkohols mehrfach mit Wasser ausgeschüttelt. Die zurückbleibende ätherische Lösung wurde nun so lange mit 10%iger Natronlauge ausgezogen, bis eine gesonderte Ausschüttelung mit verdünnter Salzsäure keine Trübung mehr gab. Das nach dem Verdampfen des Äthers erhaltene Öl wurde nun destilliert. Bei 0·01 mm und einer Luftbadtemperatur von 180° gingen 0·49 g einer Flüssigkeit über, die bald kristallinisch erstarrte. Aus Methylalkohol und Wasser erhielten wir Kristalle, die bei 74—75° schmolzen.

2·280 mg Substanz gaben 7·784 mg AgJ (Zeisel-Pregl).

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> = C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>O)<sub>4</sub>. Ber.: CH<sub>3</sub>O 45·25%.

Gef.: CH<sub>3</sub>O 45·10%.

#### Überführung des Sappanins in Styphninsäure.

0·1 g Sappanin wurde portionenweise in 5 cm<sup>3</sup> rauchende Salpetersäure eingetragen und die erhaltene Lösung bei

Zimmertemperatur 24 Stunden stehen gelassen. Nun wurde am Wasserbade eingedampft und der erzielte Rückstand bei 0.01 mm und 170—180° Luftbadtemperatur übergetrieben. Die so gewonnenen gelben Kristalle schmolzen bei 174—175° und zeigten im Gemisch mit Styphninsäure keine Erniedrigung des Schmelzpunktes.

#### Oxydation des partiell methylierten Sappanins.

Vorerst wurde Sappanin mit einer solchen Diazomethanmenge behandelt, daß die Methylierung von etwa 3 Hydroxylgruppen dieser Verbindung zu erwarten war.

0.50 g wasserfreies Sappanin wurden in 4 cm<sup>3</sup> absolutem Methylalkohol gelöst und 34.3 cm<sup>3</sup> einer wasserfreien ätherischen Diazomethanlösung, die in einem Kubikzentimeter 0.00843 g Diazomethan enthielt, hinzugefügt. Nach 22stündigem Stehen wurde Äther und Methylalkohol verdampft und der erhaltene Rückstand mit Wasser gekocht, um die letzten Reste von Äther und Methylalkohol zu entfernen. Nun wurde mit verdünnter Kalilauge versetzt, wobei der Hauptteil des Reaktionsproduktes durch Phenolatbildung in Lösung ging. Die erwärmte wässrige Lösung wurde mit 1%igem wässrigem Kaliumpermanganat oxydiert. Anfangs trat rasche Entfärbung ein. Im Maße, als die Oxydation langsamer vor sich ging, wurde stärker erwärmt. Als insgesamt 300 cm<sup>3</sup> der Kaliumpermanganatlösung verbraucht waren, wurde die Oxydation unterbrochen. Es wurde jetzt mit Natriumbisulfit und Salzsäure versetzt und die erhaltene Lösung im Extraktor mit Äther völlig erschöpft. Der Auszug wurde bei 140—160° Luftbadtemperatur und 0.02 mm sublimiert. Das übergegangene Produkt wurde mit verdünnter Lauge erwärmt und das ungelöste durch Schütteln mit Äther aufgenommen. Die alkalische Lösung wurde nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit Äther extrahiert. Der neuerlich im Hochvakuum übergetriebene Extrakt gab nach dem Umlösen aus wenig heißem Wasser Kristalle, die bei 179—181° schmolzen und im Gemisch mit Veratrumsäure keine Herabsetzung des Schmelzpunktes zeigten. Damit ist die Bildung von Veratrumsäure ausreichend bewiesen.

#### 3,4,3',4'-Tetramethoxy-diphenyl und 3,4,3',4'-Tetraoxy-diphenyl.

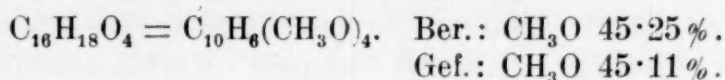
Das zur Darstellung dieser Verbindungen erforderliche 4-Jodveratrol wurde aus 4-Jodguajakol (4-Jodbrenzkatechin-1-methyläther) durch Methylieren mit Kali und Dimethylsulfat oder mittels Diazomethans erhalten. Der 4-Jodbrenzkatechin-1-methyläther wurde nach den Angaben von Tassily und



Leroide<sup>6</sup> gewonnen. Beide Verbindungen schmolzen in Übereinstimmung mit den Mitteilungen der Literatur.

Zur Gewinnung des 3,4,3',4'-Tetramethoxy-diphenyls wurden 0.6 g 4-Jodveratrol mit 0.6 g Naturkupfer C in einem Kugelhöhrchen im Kohlendioxydstrom 1 $\frac{1}{4}$  Stunden auf 260 bis 270° erhitzt. Nun wurde das Reaktionsprodukt bei 0.1 mm und 190—210° Luftbadtemperatur destilliert, wobei neben einem geringen Vorlauf 0.266 g eines farblosen Öles übergingen, die sogleich zu weißen Kristallen erstarrten. Nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol schmolz die Verbindung scharf bei 133°. Ch. Seer und E. Karl<sup>7</sup>, welche diesen Stoff auf ähnliche Weise erhielten, fanden den Schmelzpunkt 130—132°.

2.801 mg Substanz gaben 9.565 mg AgJ (Zeisel-Pregl).



Durch Verseifen dieser Verbindung mit Jodwasserstoffsäure wurde das 3,4,3',4'-Tetraoxy-diphenyl erhalten. Um die Einwirkung des in der käuflichen Jodwasserstoffsäure vorhandenen freien Jods auf das gebildete Tetraoxy-diphenyl möglichst hintanzuhalten, wurde zu Anfang des Erhitzens die Jodwasserstoffsäure mittels Jodphosphoniums entfärbt und das Kochen so kurz als nur möglich vorgenommen.

0.54 g des 3,4,3',4'-Tetramethoxy-diphenyls wurden mit 15 cm<sup>3</sup> Jodwasserstoffsäure ( $d = 1.7$ ) in einen Methoxylapparat eingefüllt, einige Körnchen von Phosphoniumjodid zugefügt und durch schwaches Erwärmen die Lösung entfärbt. Unter Durchleiten eines raschen Kohlendioxydstromes wurde durch 7 Minuten im lebhaften Sieden erhalten, wobei sofort Jodmethyl abgespalten wurde. Dann wurde eine alkoholische Silbernitratlösung vorgelegt und 4 Minuten weiter erhitzt. Da keine Abscheidung eines Niederschlages mehr erfolgte, war die Verseifung der Methoxylgruppen bereits beendet. Die inzwischen wieder braun gewordene Lösung wurde abgekühlt und durch Zufügen von Jodphosphonium entfärbt. Die Jodwasserstoffsäure wurde bei 10 mm im Wasserbade vertrieben, der Rückstand mit Wasser und reichlich Äther geschüttelt und die ätherische Lösung abgetrennt. Das nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibende Produkt wurde bei 0.01 mm und 230—240° Luftbadtemperatur übergetrieben. Das zunächst ölige Destillat erstarrte bald, wog 0.32 g und schmolz im Vakuumhöhrchen bei 224—226°. Das aus wenig heißem Wasser umkristallisierte Phenol schmolz nach neuerlicher Sublimation im Hochvakuum bei 229—230°. Diese Verbindung ist nach der Hochvakuumsublimation vollkommen weiß, hat aber die Tendenz, in wässriger Lösung sich zu verfärben.

<sup>6</sup> Bull. soc. chim. [4] 1, 1907, S. 930.    <sup>7</sup> Monatsh. Chem. 34, 1913, S. 647, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 122, 1913, S. 647.

5.830 mg Substanz gaben 14.169 mg CO<sub>2</sub> und 2.505 mg H<sub>2</sub>O (Pregl).

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>. Ber.: C 66.06, H 4.59%.

Gef.: C 66.30, H 4.83%.

### 2, 4, 2', 4' - Tetramethoxy-diphenyl<sup>\*</sup> und 2, 4, 2', 4' - Tetraoxy-diphenyl.

Das zur Gewinnung dieser Stoffe erforderliche 1, 3-Dimethoxy-4-jodbenzol wurde aus Resorzindimethyläther, Jod und Quecksilberoxyd nach den Angaben von H. K a u f f m a n n und F. K i e s e r<sup>8</sup> dargestellt. Die Konstitution dieser Verbindung ist sicher bewiesen.

0.6 g 1, 3-Dimethoxy-4-jodbenzol und 0.6 g Naturkupfer C wurden im Kugelhöhrchen im CO<sub>2</sub>-Strome 1 $\frac{1}{4}$  Stunden in einem Metallbade auf 260° erhitzt. Nach Abtrennung eines Vorlaufes ging das Reaktionsprodukt bei 0.1 mm und 180—200° Luftbadtemperatur als farbloses, bald kristallin erstarrendes Öl über. Ausbeute 0.22 g. Nach dem Umlösen aus Methylalkohol schmolz die Verbindung konstant bei 93°.

3.830 mg Substanz gaben 13.100 mg AgJ (Zeisel-Pregl).

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> = C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>O)<sub>4</sub>. Ber.: CH<sub>3</sub>O 45.25%.

Gef.: CH<sub>3</sub>O 45.19%.

0.20 g des 2, 4, 2', 4'-Tetramethoxy-diphenyls wurden in der gleichen Weise wie das 3, 4, 3', 4'-Tetramethoxy-diphenyl durch kurzes Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure ( $d = 1.7$ ) verseift und ebenso weiter verarbeitet. Das durch Sublimation im Hochvakuum gereinigte Reaktionsprodukt wurde mehrfach aus heißem Wasser umkristallisiert und schmolz nach neuerlichem Sublimieren bei 226—227°.

4.520 mg Substanz gaben 10.970 mg CO<sub>2</sub> und 1.935 mg H<sub>2</sub>O (Pregl).

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>. Ber.: C 66.06, H 4.59%.

Gef.: C 66.19, H 4.78%.

Das 2, 4, 2', 4'-Tetraoxy-diphenyl wurde bereits durch die Farbenfabrik vorm. Bayer u. Co., Elberfeld, durch Alkalischmelze der 4, 4'-Dioxydiphenyl-2, 2'-disulfosäure dargestellt. Während B a y e r den Schmelzpunkt dieser Verbindung zu 222° angibt, finden wir 226—227°, was eine ziemliche Übereinstimmung vorstellt.

### 2, 4, 3', 4' - Tetramethoxy-diphenyl (Tetramethyläther des Sappanins).

6 g 1, 2-Dimethoxy-4-jodbenzol und 6 g 1, 3-Dimethoxy-4-jodbenzol wurden mit 12 g Naturkupfer C in einem Kugelrohr unter Einleiten von Kohlendioxyd zwei Stunden auf 260° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde bei 0.1 mm destilliert, wo-

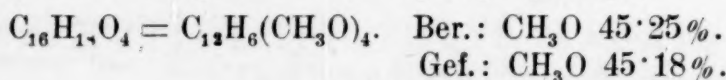
<sup>8</sup> Ber. D. ch. G. 45, 1912, S. 2334.



bei zunächst ein Vorlauf, dann die Hauptmenge, 5.2 g, bei 200 bis 230° übergang. Die Trennung der zu erwartenden drei Isomeren gelang durch fraktionierte Kristallisation, die durch Animpfen unterstützt wurde. Das Gemisch der drei isomeren Verbindungen wurde in 50 cm<sup>3</sup> Methylalkohol gelöst und mit einer geringen Menge von Kristallen des 3, 4, 3', 4'-Tetramethoxy-diphenyls versetzt. Bald fielen Kristalle aus, die nach sechsständigem Stehen der Lösung abgesaugt wurden. Sie wogen 1.48 g, schmolzen bei 104° und wurden aus 20 cm<sup>3</sup> Methylalkohol kristallisieren gelassen. Der Schmelzpunkt stieg auf 117° und lag nach nochmaligem Umlösen bei 125—127°. Das Gemisch dieser Fraktion mit dem 3, 4, 3', 4'-Tetramethoxy-diphenyl schmolz bei 128—131°, so daß das Vorliegen dieser Verbindung ausreichend bestätigt erscheint. Die Mutterlauge der Kristalle, die bei 104° schmolzen, wurde nun mit Wasser versetzt, bis eine geringe Trübung entstand, und mit einigen Kristallen von 2, 4, 2', 4'-Tetramethoxy-diphenyl geimpft. Nach mehrfachem Kratzen mit einem Glasstab entstand eine kristalline Fällung, deren Menge beim Stehen über Nacht beträchtlich zunahm. Sie wurde von der Lösung getrennt und im Vakuum getrocknet. Diese Fraktion wog 1.59 g und schmolz bei 76° nach vorangehendem Sintern. Öfteres Umlösen dieser Kristalle gab schließlich ein bei 90° schmelzendes Produkt, das im Gemisch mit dem bei 93° schmelzenden 2, 4, 2', 4'-Tetramethoxy-diphenyl bei 91° flüssig wurde, daher mit dieser Verbindung identisch war.

Die Mutterlauge von den Kristallen, die bei 76° schmolzen und 1.59 g wogen, wurde mit Wasser bis zur geringen Trübung versetzt und einen Tag im Eisschrank kristallisieren gelassen. Wir erhielten so 1 g Kristalle, die unscharf bei 63° schmolzen und bereits annähernd reinen Tetramethyl-äther des Sappanins vorstellten. Diese Fraktion wurde in 5 cm<sup>3</sup> Äther gelöst, mit einer Spur von Kristallen des Tetramethyläthers des natürlichen Sappanins versetzt und ruhig kristallisieren gelassen. Die erhaltenen Kristalle wurden abgesaugt und mit wenig Äther gewaschen. Sie schmolzen bereits bei 71° und gaben nach mehrfachem Umlösen aus wässerigem Methylalkohol die bei 74—75° schmelzende reine Verbindung.

2.00 mg Substanz gaben 6.841 mg AgJ (Pregl).



Die erhaltene Verbindung besitzt nicht allein den gleichen Methoxylwert wie der Tetramethyläther des Sappanins, sondern hat auch den gleichen Schmelzpunkt wie diese Verbindung. Da ferner das Gemisch der beiden Stoffe gleichfalls bei 74—75° schmilzt, ist die Identität derselben ausreichend bewiesen.



## Synthetisches Sappanin.

75 *mg* des synthetischen Tetramethyläthers vom Schmelzpunkt 74—75° wurden mit 5 *cm*<sup>3</sup> Jodwasserstoffsäure ( $d = 1.7$ ) und einigen Körnchen Phosphoniumjodid im Methoxylapparat unter starkem Durchleiten von Kohlendioxyd 9 Minuten im Sieden erhalten. Dann wurde mit Wasser und etwas Jodphosphonium versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Der Ätherrückstand wurde bei 0.01 *mm* und 240—250° Luftbadtemperatur sublimiert. Die erhaltene Verbindung schmolz im Vakuumröhrchen bereits bei 203—205°. Die Ausbeute war 50 *mg*. Umlösen aus wenig Wasser und neuerliches Sublimieren im Hochvakuum gab die reine bei 210—211° schmelzende Verbindung. Das Gemisch dieses Stoffes mit reinstem natürlichem Sappanin schmolz gleichfalls bei 210—211°. Sowohl der Vergleich der beiden Tetramethyläther als auch dieser Befund beweisen die gelungene Synthese des Sappanins.

3.800 *mg* Substanz gaben 9.249 *mg* CO<sub>2</sub> und 1.598 *mg* H<sub>2</sub>O (Pregl).

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>. Ber.: C 66.06, H 4.59%.

Gef.: C 66.38, H 4.71%.

Natürliches und synthetisches Sappanin geben mit verdünntem wässerigem Eisenchlorid eine starke Rotfärbung, die beim Versetzen der Lösung mit Soda in Violett übergeht. Beide Stoffe werden durch verdünnte wässrige Chlorkalklösung grün gefärbt.

# Über neue Basen der Angosturarinde: Chinolin, 2-Methyl-chinolin, 2-*n*-Amyl-chinolin und 1-Methyl-2-keto-1, 2-dihydrochinolin

Von

Ernst Späth

wirkl. Mitglied der Akademie der Wissenschaften

und

Josef Pikl

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. März 1930)

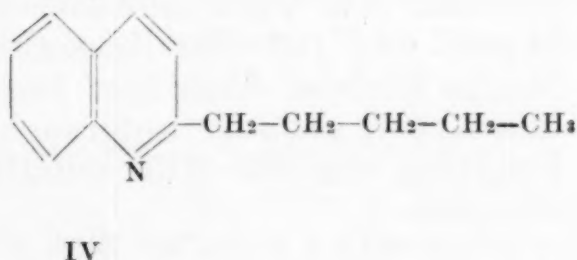
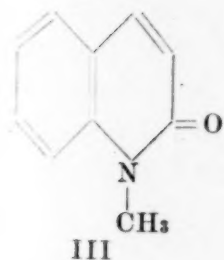
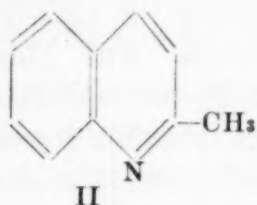
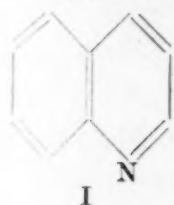
In der Angosturarinde, der Rinde von *Cusparia trifoliata* Engler (*Galipea officinalis* Hancock), befindet sich eine große Anzahl natürlicher Basen, von denen erst einige isoliert und genauer untersucht worden sind. Man darf annehmen, daß hier ein Pflanzenmaterial vorliegt, das eine ähnliche Fülle von basischen Verbindungen besitzt wie das Opium oder die Knollen von *Corydalis cava*. Da solche Beispiele für die noch nicht begonnenen physiologischen Untersuchungen über die Entstehung der Alkaloide in den Pflanzen Bedeutung besitzen werden, schien es uns beim näheren Eindringen in den Aufbau dieser Stoffe gerechtfertigt, die Angosturaalkaloide einer genaueren Untersuchung zu unterziehen, als wir zunächst geplant hatten.

Von den bisher bekannten Basen der Angosturarinde sind zu nennen: Kusparin, Galipin, Kusparein, Galipoidin, Galipolin und 2-*n*-Amyl-4-methoxy-chinolin.

Kusparin und Galipin wurden von Körner und Böhringer isoliert, von Tröger bearbeitet und von Späth, Brunner und Eberstaller aufgeklärt und synthetisch dargestellt. Das Kusparein und das Galipoidin, die namentlich von Tröger untersucht wurden, sind bisher in ihrer Konstitution nicht erkannt worden. Das Galipolin wurde von Späth und Papaioanou isoliert und synthetisiert und das 2-*n*-Amyl-4-methoxy-chinolin von Späth und Pikl aufgefunden und künstlich aufgebaut.

In der vorliegenden Arbeit beschäftigen wir uns mit einem Teil der mit Wasserdampf flüchtigen Basen, die wir bei der Verarbeitung von 16 kg Angosturarinde von Caesar und Loretz (Halle) nach den von uns bereits mitgeteilten Angaben erhalten hatten. In dieser mit Wasserdampf flüchtigen Basenfraktion hatten schon Späth und Pikl das 2-*n*-Amyl-

4-methoxy-chinolin als reichlicher vorhandene Komponente, die in der Hauptsache bei 14 mm und 190—200° übergang, erkannt und näher untersucht. Der Vorlauf dieser Base, der bei 14 mm und 100—190° destillierte, enthielt einige sehr bemerkenswerte einfache basische Verbindungen. Zunächst konnten aus dieser Partie durch Fraktionieren, partielle Wasserdampfdestillation, neuerliches Fraktionieren und Pikratbildung Chinolin und 2-Methyl-chinolin isoliert werden. Das Vorhandensein dieser Stoffe wurde durch den Vergleich der Pikrate und der 2, 4, 6-Trinitro-1, 3-kresolate bewiesen. Die zurückbleibende höher siedende Fraktion wurde mit heißem Wasser ausgezogen und dadurch die Hauptmenge des vorhandenen 1-Methyl-2-keto-1, 2-dihydro-chinolins abgetrennt. Die rohe Base wurde durch die Bildung des Chlorhydrats gereinigt und schließlich im Vakuum destilliert. Die Verbindung erstarrte kristallin, schmolz bei 74° und gab im Gemisch mit reinem 1-Methyl-2-keto-1, 2-dihydro-chinolin, das zumeist als N-Methyl- $\alpha$ -chinolon bezeichnet wird, keine Erniedrigung des Schmelzpunktes. Sowohl dieser Befund als auch der Vergleich der Pikrate beider Verbindungen beweist das Vorliegen von N-Methyl- $\alpha$ -chinolon. Die zurückbleibende Basenfraktion enthielt eine sehr beträchtliche Menge des ähnlich siedenden 2-*n*-Amyl-4-methoxy-chinolins. Um diesen Stoff abtrennen und die anderen Begleitbasen auffinden zu können, wurde das gesamte Basengemisch mit rauchender Salzsäure auf 175° erhitzt, das hierbei gebildete 2-*n*-Amyl-4-oxy-chinolin durch die Schwerlöslichkeit in Äther und den höheren Siedepunkt abgetrennt und so eine Fraktion erhalten, die bei 130—170° übergang. Das aus diesem Produkt durch Erhitzen mit Jodmethyl gewonnene Jodmethylat wurde trocken destilliert, das erhaltene Öl fraktionierte und die bei 130—145° übergehende Fraktion gesondert aufgefangen. Dieses Öl gab ein Pikrat, das nach dem Umlösen bei 125—126° schmolz und mit dem Pikrat des 2-*n*-Amyl-chinolins keine Erniedrigung des Schmelzpunktes aufwies. Unter den leichter flüchtigen basischen Verbindungen der Angosturarinde haben wir demnach die folgenden Stoffe aufgefunden: Chinolin (I), 2-Methylechinolin (II), N-Methyl- $\alpha$ -chinolon (III) und 2-*n*-Amyl-chinolin (IV).





Um zu untersuchen, ob diese Basen nur zufällig in dem verwendeten Pflanzenmaterial vorkommen, haben wir eine Angosturarinde anderer Provenienz auf die mit Wasserdampf flüchtigen Basen geprüft. Auch in diesem Fall, der mit geringen Substanzmengen vorgenommen wurde, konnten wir die Anwesenheit der erhaltenen einfachen Basen zum Teil sicher nachweisen, zum Teil wahrscheinlich machen.

Die Ausbeuten an diesen Basen sind sehr gering. Die Mengen an Chinolin und Methylchinolin zusammen betragen etwa 0.003% der trockenen Rinde. In ähnlicher Ausbeute wurde auch das 2-*n*-Amylchinolin erhalten. Das N-Methyl- $\alpha$ -chinolon kommt reichlicher vor und beträgt etwa 0.01% des Rindenmaterials. Die verwendeten vorsichtigen Aufarbeitungsmethoden geben uns die Gewähr, daß diese Stoffe in der Rinde vorhanden sind und nicht durch sekundäre Zersetzungen anderer Pflanzenstoffe bei der Darstellung entstanden sind. Wenn auch die Isolierung dieser Basen möglichst sorgfältig durchgeführt wurde, haben wir dennoch den Eindruck, daß bei der Verarbeitung größerer Mengen Angosturarinde noch andere mit Wasserdampf leicht flüchtige Basen erhalten werden können.

Obwohl die Mengen an den isolierten Basen sehr gering sind, darf man das Auffinden derselben als bemerkenswert ansehen. Pyridin, Chinolin und Isochinolin, die Bausteine vieler Alkaloide, sind als solche im Pflanzenreich bisher nicht aufgefunden worden. Die Angosturarinde enthält nun von diesen einfachen Verbindungstypen das Chinolin und das Chinaldin. Auch die beiden anderen Verbindungen sind zum erstenmal als Pflanzenstoffe erkannt worden. Das dem N-Methyl- $\alpha$ -chinolon isomere N-Methyl- $\gamma$ -chinolon ist das von uns aufgeklärte Echinopsin aus *Echinops ritro*. Das 2-*n*-Amylchinolin steht jedenfalls in naher Beziehung zum 2-*n*-Amyl-4-methoxychinolin.

### Experimentelles.

Zur Verwendung gelangten 16 *kg* Angosturarinde von Caesar und Loretz (Halle), die nach den von uns bereits gemachten Angaben<sup>1</sup> auf Basen und dann auf einzelne Fraktionen dieser Stoffe verarbeitet wurden. Aus der mit Wasserdampf flüchtigen Partie konnte eine beträchtliche Menge des von uns beschriebenen 2-*n*-Amyl-4-methoxychinolins erhalten werden. Als Vorlauf dieser Base, die in der Hauptsache bei 14 *mm* und 190—200° übergang, trat eine nicht unerhebliche Menge leichter flüchtiger Basen auf, die wir in der vorliegenden Arbeit genauer untersuchten. Hierbei wurde bei 14 *mm* eine Fraktion von 100—145° erhalten, die 0.5 *g* wog, und eine Frak-

<sup>1</sup> Späth u. Píkl, Ber. D. ch. G. 62, 1929, S. 2246.

tion im Gewichte von 5.2 g bei 14 mm und 145—190°. Beide Fraktionen wurden durch Lösen in verdünnter Salzsäure von geringen Anteilen nicht basischer Bestandteile befreit. Die Fraktion  $Kp_{14} = 100—145^\circ$  wurde mit Wasserdampf destilliert und es wurden hierbei nur 150 cm<sup>3</sup> übergetrieben. Dadurch wurde eine teilweise Trennung der leichter flüchtigen von den schwerer flüchtigen Basen erzielt. Das Destillat wurde mit Äther ausgeschüttelt und der nach dem Vertreiben des Äthers erhaltene Rückstand bei 10 mm im Kugelröhrchen destilliert, wobei eine Fraktion bei einer Luftbadtemperatur von 105° und eine zweite bei 120° erhalten wurde. Die erste Fraktion wurde nochmals destilliert und bei 10 mm und 100—102° Luftbadtemperatur aufgefangen. Das aus dieser Fraktion hergestellte, aus Methylalkohol kristallisierte Pikrat schmolz nach mehrmaligem Umkristallisieren bei 203—204° und zeigte im Gemisch mit Chinolinpikrat keine Erniedrigung des Schmelzpunktes. Auch die Analyse beweist das Vorliegen dieses Stoffes.

3.390 mg Substanz gaben 0.468 cm<sup>3</sup> N (22.5°, 748 mm) (Pregl).

$C_{15}H_{10}O_7N_4$ . Ber.: N 15.64%.

Gef.: N 15.69%.

Ferner zeigten auch die Trinitro-*m*-kresolate völlige Übereinstimmung. Eine kleine Menge des Pikrates des Chinolins, das aus der Angosturarinde erhalten worden war, wurde mit verdünnter Kalilauge destilliert und die übergehende Base mit 2, 4, 6-Trinitro-1, 3-kresol umgesetzt. Das aus Methylalkohol gut kristallisierende Salz schmolz im Vakuumröhrchen bei 224 bis 225° unter knapp vorangehendem Sintern. Das aus synthetischem Chinolin dargestellte 2, 4, 6-Trinitro-1, 3-kresolat schmolz gleichfalls bei 224—225° und gab im Gemisch mit dem vorstehend genannten Trinitrokresolat keine Änderung des Schmelzpunktes.

4.910 mg Substanz gaben 0.658 cm<sup>3</sup> N (21°, 736 mm) (Pregl).

$C_{16}H_{12}O_7N_4$ . Ber.: N 15.06%.

Gef.: N 15.07%.

Die Gesamtausbeute an dem reinen Pikrat des aus der Angosturarinde erhaltenen Chinolins war 0.10 g.

Die bei 10 mm und 120° Luftbad übergehende Base wurde nochmals unter denselben Bedingungen fraktioniert und das hierbei erhaltene Produkt in das Pikrat verwandelt. Dasselbe schmolz nach mehrfachem Umlösen aus Methylalkohol bei 190 bis 191° und im Gemisch mit Chinaldinpikrat (F. P. 191—192°) bei 191—192°.

2.960 mg Substanz gaben 0.386 cm<sup>3</sup> N (17°, 751 mm) (Pregl).

$C_{16}H_{12}O_7N_4$ . Ber.: N 15.06%.

Gef.: N 15.17%.

Eine geringe Menge dieses Salzes wurde durch Destillation mit verdünnter Natronlauge in das freie 2-Methylchinolin übergeführt und dasselbe in Form des 2,4,6-Trinitro-1,3-kresolates aus Methylalkohol kristallisieren gelassen. Schmelzpunkt im Vakuumröhrchen bei 221—222° unter Bläschenbildung. Das Gemisch dieser Verbindung mit dem Trinitrokresolat des synthetischen Chinaldins gab den gleichen Schmelzpunkt.

3·152 mg Substanz gaben 0·402 cm<sup>3</sup> N (16°, 735 mm) (Pregl).

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>. Ber.: N 14·51%.

Gef.: N 14·57%.

Die oberhalb 120° flüchtigen Partien der Fraktion Kp<sub>14</sub> = 100—145°, das von der Wasserdampfdestillation der 150 cm<sup>3</sup> im Kolben zurückbleibende Produkt und der bei 14 mm und 145 bis 190° übergehende Teil wurden vereinigt und am Rückflußkühler mit 100 cm<sup>3</sup> Wasser 10 Minuten gekocht. Nun wurde erkalten gelassen, durch ein nasses Filter gegossen und das klare Filtrat nach dem Versetzen mit starker Kalilauge mit Äther ausgeschüttelt. Hierbei blieb ein Rückstand, der 0·4 g wog. Bei der neuerlichen Behandlung des Basengemisches mit Wasser wurden noch 0·20 g aus der wässrigen Lösung gewonnen. Diese 0·6 g wurden mit 4 cm<sup>3</sup> 13%iger Salzsäure versetzt und stehen gelassen. Bald entstand eine kristallinische Fällung, die nach längerem Stehen bei 0° abgesaugt und nochmals aus 13%iger Salzsäure umkristallisiert wurde. Das in Wasser gelöste Chlorhydrat wurde mit Alkalilauge versetzt und diese Lösung mit Äther ausgeschüttelt. Der nach dem Vertreiben des Äthers erhaltene Rückstand wurde bei 0·3 mm und 130—140° Luftbad destilliert. Das zunächst ölig übergehende Produkt erstarrte beim Kratzen oder Impfen mit N-Methyl- $\alpha$ -chinolon und schmolz bei 74°. Das Gemisch dieser Verbindung mit dem 1-Methyl-2-keto-1,2-dihydro-chinolin schmolz bei der gleichen Temperatur. Sowohl dieser Befund als auch die Analysen beweisen das Vorliegen dieses Stoffes.

3·540 mg Substanz gaben 9·840 mg CO<sub>2</sub>, 1·775 mg H<sub>2</sub>O (Pregl).

4·570 mg „ „ 0·353 cm<sup>3</sup> N (19°, 735 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>ON. Ber.: C 75·47, H 5·70, N 8·81%.

Gef.: C 75·81, H 5·61, N 8·75%.

Auch die Pikrate der erhaltenen Base und des N-Methyl- $\alpha$ -chinolons waren identisch. Beide Verbindungen kristallisierten aus Methylalkohol und schmolzen sowohl für sich als auch im Gemisch bei 129—130°.

3·670 mg Substanz gaben 0·474 cm<sup>3</sup> N (24°, 748 mm) (Pregl).

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>. Ber.: N 14·44%.

Gef.: N 14·61%.



Das mit Wasser behandelte Basengemisch und die aus der Mutterlauge des Chlorhydrats des N-Methyl- $\alpha$ -chinolons gewonnene Base wurden vereinigt und mit Salzsäure im Rohr erhitzt. Hiedurch sollte erzielt werden, daß das im Gemisch jedenfalls befindliche 4-Methoxy-2-*n*-amyl-chinolin an der Methoxylgruppe verseift, das Reaktionsprodukt durch seine Laugelöslichkeit und seinen höheren Siedepunkt entfernt und die restlichen Bestandteile des Basengemisches leichter erfaßt werden.

Zu diesem Zwecke wurde das genannte Basengemenge mit 40 cm<sup>3</sup> rauchender Salzsäure 2½ Stunden im Einschlußbrohre auf 175° erhitzt. Hierbei trat Dunkelfärbung und Bildung von harzigen Produkten auf, die möglicherweise von beigemengten Indolabkömmlingen herrührten. Die Lösung wurde mit Wasser verdünnt, klar filtriert und die vorhandene freie Säure durch Eintragen von Natriumbikarbonat abgestumpft. Die so erhaltene Flüssigkeit, in der ein Niederschlag abgeschieden war, wurde nun mit Äther im Extraktor ausgezogen. Im Extraktionskolben schieden sich im Laufe der Zeit Kristalle des 2-*n*-Amyl-4-oxy-chinolins in ziemlich reinem Zustande aus. Die überstehende Lösung wurde abgetrennt und der nach dem Vertreiben des Äthers verbleibende Rückstand bei 14 mm im Röhrchen destilliert. Die bei 130—170° übergehende Fraktion enthielt 2-*n*-Amyl-chinolin, dessen Abscheidung in der folgenden Weise gelang. Die gesamte Fraktion wurde mit absolutem Äther und überschüssigem Jodmethyl durch drei Tage im Einschlußrohr auf 100° erhitzt. Das hierbei ausgefallene Jodmethylat wurde abgesaugt, mit Äther gewaschen und bei 10 mm im Röhrchen destilliert. Das übergehende Öl wurde nun fraktioniert, wobei bei 10 mm und 130—145° aufgefangen wurde. Das aus der ätherischen Lösung dieser Partie gefällte Pikrat schmolz bei 120—122° und nach dem Umlösen aus Methylalkohol bei 125—126°. Denselben Schmelzpunkt besitzt das Pikrat des synthetischen 2-*n*-Amylchinolins. Auch das Gemisch beider Stoffe wurde bei 125—126° flüssig.

3·158 mg Substanz gaben 0·368 cm<sup>3</sup> N (17·5°, 732 mm) (Pregl).

3·508 mg       "       "       0·411 cm<sup>3</sup> N (18·5°, 732 mm)       "       .

C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>. Ber.: N 13·08%.

Gef.: N 13·19, 13·21%.

# Über die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf zyklische Kohlenwasserstoffe

Von

Jakob Pollak, Maria Heimberg-Krauß, Ernst Katscher und Otto Lustig

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. März 1930)

J. Pollak und O. Lustig<sup>1</sup> haben vor einiger Zeit beobachtet, daß in *p*- bzw. *m*-Xylol durch überschüssige Chlorsulfonsäure zwei Sulfochloridgruppen in einer Operation eingeführt werden können. Diese Arbeitsweise bietet gegenüber der sonst gebräuchlichen wesentliche Vorteile, die in Material- und Zeitersparnis sowie in der leichteren Reindarstellbarkeit der gefaßten Produkte bestehen. Aus diesem Grunde wurden im hiesigen Laboratorium bereits vor längerer Zeit Versuche über die allgemeine Anwendbarkeit dieses Verfahrens angestellt. Es zeigte sich, daß in aromatische Kohlenwasserstoffe mit Hilfe von Chlorsulfonsäure ganz allgemein mehrere Sulfochloridreste in einer Operation eingeführt werden können und daß ferner diese Reaktion — wie bereits mitgeteilt wurde — besonders bei der Herstellung von Polysulfochloriden aromatischer Phenole<sup>2</sup> und Amine<sup>3</sup> wertvolle Dienste leistet.

Im Verlaufe der bereits veröffentlichten bzw. der noch zu besprechenden Versuche konnte auch festgestellt werden, daß die Art der Wirkungsweise der Chlorsulfonsäure von der Natur der bereits vorhandenen Substituenten wie auch von den eingehaltenen Arbeitsbedingungen vielfach abhängig ist, wobei neben Sulfurierung, Chlorierung der Sulforeste, Sulfochlorierung, Sulfonbildung schließlich auch Chlorierung im Kern eintritt.

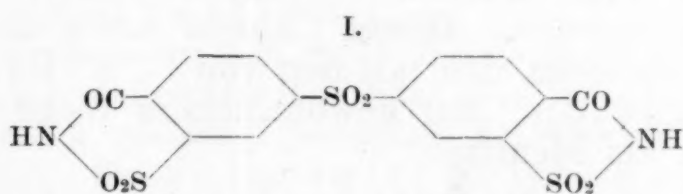
Durch die in der vorliegenden Mitteilung zu besprechenden Versuche konnte in Analogie zu den eingangs erwähnten Beobachtungen beim *p*- und *m*-Xylol festgestellt werden, daß auch aus *Benzol* je nach den Versuchsbedingungen wechselnd zusammengesetzte Gemenge von Sulfochloriden entstehen, aus welchen *Benzol-m*-disulfochlorid, von R. Otto und A. Roessing<sup>4</sup> bereits dargestelltes *Diphenylsulfon*-disulfochlorid vom F.P. 175° und in geringer Menge

<sup>1</sup> Liebigs Ann. 433, 1923, S. 191. <sup>2</sup> Monatsh. Chem. 46, 1925, S. 383 u. 499; 47, 1926, S. 109 u. 537; 49, 1928, S. 187, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 134, 1925, S. 383 u. 499; 135, 1926, S. 109 u. 511; 137, 1928, S. 187. <sup>3</sup> Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 87, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 136, 1927, S. 87. <sup>4</sup> Ber. D. ch. G. 19, 1886, S. 3126.

auch Benzol-*p*-disulfochlorid abgeschieden werden können.

Beim Diphenylsulfondisulfochlorid vom F. P. 175°, das bei entsprechender Abänderung der Versuchsbedingungen nicht nur aus Sulfobenzid, sondern auch aus Benzol und Chlorsulfonsäure direkt in einer Operation in nahezu theoretischer Ausbeute dargestellt werden kann, nahm R. Otto<sup>5</sup> auf Grund der Beobachtung, daß bei der Herstellung der Monosulfosäure des Sulfobenzids eine *m*-Substitution eintritt, *m*, *m'*-Stellung der beiden Sulforeste an. E. Bourgeois und A. Abraham<sup>6</sup> glaubten dagegen, im Falle der Bromierung zeigen zu können, daß die Sulfongruppe ebenso wie die Sulfid- und Disulfidgruppe neu eintretende negative Substituenten in *p*-Stellung, nicht aber in *m*- oder *o*-Stellung dirigiert. Ein derartiger in *p*-Stellung dirigierender Einfluß kann bei der Entstehung des Diphenylsulfondisulfochlorids vom F. P. 175° nicht zur Geltung gekommen sein, da das *p*, *p'*-Disulfochlorid (ebenso wie das übrigens nicht in Betracht kommende *o*, *o'*-Disulfochlorid<sup>7</sup>, das bereits ebenfalls auf einwandfreiem Wege hergestellt wurde) einen anderen Fusionspunkt zeigt. Falls also bei der Entstehung des vorliegenden Diphenylsulfondisulfochlorids keine *m*, *m'*-Substitution eingetreten sein sollte, so kann für dasselbe lediglich die *o*, *p*- bzw. die *o*, *p'*-Substitution in Betracht gezogen werden. Gegen die Annahme einer asymmetrischen Substitution spricht aber die Beobachtung, daß weder nach der Arbeitsweise von Otto noch durch diesbezügliche Versuche in der vorliegenden Untersuchung in das in Frage stehende Diphenylsulfondisulfochlorid — auch bei der Einwirkung energischerer Sulfurierungsmittel — weitere Sulfogruppen eingeführt werden konnten.

Für die ursprüngliche, von Otto aufgestellte *m*, *m'*-Formulierung spricht auch folgende, im Verlauf der noch zu behandelnden Versuche in der Toluolreihe gemachte Beobachtung: Das *p*, *p'*-Ditolylsulfondisulfamid, welches aus auf dem analogen Wege wie das Diphenylsulfondisulfochlorid dargestelltem *p*, *p'*-Ditolylsulfondisulfochlorid bereitet wurde, liefert nämlich bei der Oxydation ein Disaccharinsulfon (I).



Die Bildungsweise des letzteren läßt sich nur bei *o*-Stellung der Methylgruppen zu den beiden Sulfochloridresten (folglich nur bei *m*-Stellung derselben zu der Sulfongruppe) er-

<sup>5</sup> Ber. D. ch. G. 19, 1886, S. 2417 u. 3128. <sup>6</sup> Rec. trav. chim. 30, 1911, S. 412. <sup>7</sup> Rec. trav. chim. 22, 1903, S. 351, 352 u. 356.



klären. Durch diese einwandfreie Feststellung ist allerdings kein stringenter Beweis für die *m, m'*-Stellung in dem Diphenylsulfondisulfochlorid erbracht, da der Eintritt der Sulfochloridgruppen in das Ditolylsulfon möglicherweise in erster Linie unter dem dirigierenden Einflusse der beiden Methylgruppen vor sich geht, die beim Diphenylsulfon nicht vorhanden sind. Erst wenn es gelingen sollte, aus der dem Disaccharinsulfon zugrunde liegenden Disulfosäure der Diphenylsulfondikarbonsäure unter Austritt von Kohlendioxyd das gleiche Diphenylsulfondisulfochlorid zu erhalten, welches sich bei der direkten Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Benzol bildet, wäre auch für den Fall der Sulfurierung des Diphenylsulfons im Widerspruch zu der von E. Bourgeois und A. Abraham bei der Bromierung gemachten Beobachtung der *m*-dirigierende Einfluß der Sulfongruppe einwandfrei erwiesen. In einer erst während der Durchführung der besprochenen bzw. noch zu besprechenden Versuche erschienenen Arbeit gelang es anscheinend R. F. Twist und S. Smiles<sup>8</sup> nachzuweisen, daß die Sulfongruppe (im Phenylmethylsulfon) einen eintretenden Nitro- bzw. Sulfochloridrest in *m*-Stellung dirigiert. Im Falle des Diphenylsulfons wäre dementsprechend in Übereinstimmung mit den vorherigen Auseinandersetzungen und im Widerspruch mit den auch an sich nicht vollkommen beweiskräftigen, von Bourgeois und Abraham bei der Bromierung gemachten Beobachtungen (bei Spaltung mit Phosphorpentachlorid bei zirka 210° erscheint eine Umlagerung nicht ausgeschlossen) die *m*-Substitution anzunehmen. Es muß auch noch betont werden, daß, falls die Bromierung bei Bourgeois und Abraham tatsächlich in *p*-Stellung eingetreten sein sollte, dies möglicherweise auf den dirigierenden Einfluß des die Reaktion katalysierenden Eisenchlorids zurückzuführen sein könnte, entsprechend den Angaben von R. Behrend und M. Mertelsmann<sup>9</sup>.

In Fortsetzung der eingangs beschriebenen Versuche konnte aus Toluol und Chlorsulfonsäure außer dem bereits erwähnten Ditolylsulfondisulfochlorid auch Methylbenzol-2,4-disulfochlorid, das inzwischen von W. Herzog<sup>10</sup> auf demselben Wege ebenfalls hergestellt wurde, in guter Ausbeute erhalten werden. Dieses Chlorid sowie das daraus bereitete Amid erwiesen sich mit den von C. W. Blomstrand und P. Hakansson<sup>11</sup> auf gewöhnlichem Wege hergestellten Verbindungen als identisch.

Das *m*- bzw. *p*-Dixylsulfon konnte aus den entsprechenden Xylenen ebenfalls mittels Chlorsulfonsäure hergestellt werden. Die letztere Verbindung wurde durch weitere Einwirkung von Chlorsulfonsäure in einer Operation

<sup>8</sup> Journ. Chem. Soc. London 127, 1925, S. 1248. <sup>9</sup> Liebigs Ann. 378, 1910, S. 352.

<sup>10</sup> Z. ang. Chem. 39, 1926, S. 728. <sup>11</sup> Ber. D. ch. G. 5, 1872, S. 1086.

in ein durch sein Amid näher charakterisiertes Di-(*p*-xylylsulfochlorid)-sulfon übergeführt.

Das Natriumsalz der *o*-Xylolmonosulfosäure wurde mit Chlorsulfonsäure in einer Operation in das bereits von E. Pfannenstill<sup>12</sup> mit Phosphorpentachlorid aus der Disulfosäure hergestellte Disulfochlorid übergeführt, in welchem die Stellung der beiden Sulfochloridgruppen außer durch die seinerzeitigen Versuche von E. Pfannenstill auch durch die inzwischen veröffentlichten Beobachtungen von A. F. Holleman und H. J. Choufoer<sup>13</sup> einwandfrei festgestellt sein dürfte. Bei diesem Anlaß wurden außer dem *o*-Xyloldisulfochlorid auch die Disulfochloride des *m*- und *p*-Xylols zwecks weiterer Charakterisierung in die entsprechenden Anilide übergeführt. Das *o*-Xyloldisulfochlorid konnte analog zu den bereits beschriebenen Umwandlungen des *m*-, bzw. *p*-Disulfochlorids<sup>14</sup> in das Dimerkaptan übergeführt werden, das durch eine Reihe von Derivaten näher gekennzeichnet wurde.

Mittels Chlorsulfonsäure wurde weiterhin aus Chlorbenzol Chlorbenzol-2,4-disulfochlorid dargestellt.

Hier mögen auch einige aromatische Monosulfochloride, wie das 1-Chlor-4-nitrobenzol-2-sulfochlorid, das 1-Chlor-2-nitrobenzol-4-sulfochlorid, das 1-Chlor-2,6-dinitrobenzol-4-sulfochlorid sowie das 1-Chlor-2-nitrobenzol-4,6-disulfochlorid angeführt werden, welche aus *p*-Chlornitrobenzol bzw. aus den entsprechenden Kaliumsalzen mittels Chlorsulfonsäure hergestellt wurden. Die bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf *p*-Dichlorbenzol erzielten Ergebnisse wurden bereits in anderem Zusammenhange<sup>15</sup> veröffentlicht.

Die Reaktion zwischen Chlorsulfonsäure und Nitrobenzol führt bekanntlich zu einem Nitrobenzolsulfochlorid<sup>16</sup>. Auch bei energischster Einwirkung von Chlorsulfonsäure gelang es nicht, Polysulfochloride des Nitrobenzols zu erhalten. In diesem Falle bildet sich bei gleichzeitiger Chlorierung des Kerns, Abspaltung der Nitrogruppe und Oxydation Chloranil. Die kernchlorierende und oxydierende Wirkung der Chlorsulfonsäure wurde im hiesigen Laboratorium bereits mehrfach festgestellt und führte im Falle der Einwirkung auf Hydrochinon und Resorzin<sup>17</sup> ebenfalls zu Chloranil.

Das nach Angaben von E. O. Beckmann<sup>18</sup> durch Oxydation von Äthylphenylsulfid hergestellte Äthylphenylsulfon liefert, mit einem großen Überschuß an Chlorsulfonsäure behandelt, Äthyl-(*m*-chlorsulfonyl-phenyl)-sulfon. Die Konstitution desselben ist durch die Analogie zu dem von

<sup>12</sup> J. prakt. Chem. (2) 46, 1892, S. 155. <sup>13</sup> Koninek. Akad. v. Wetensch. Amsterdam 33, 1924, S. 307. <sup>14</sup> Monatsh. Chem. 39, 1918, S. 135 ff., bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 126, 1917, S. 571 ff. <sup>15</sup> Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 627, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 136, 1927, S. 627. <sup>16</sup> D. R. P. Nr. 89.997, 1902. <sup>17</sup> Monatsh. Chem. 46, 1925, S. 514; 47, 1926, S. 115, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 134, 1925, S. 514; 135, 1926, S. 115. <sup>18</sup> J. prakt. Chem. (2) 17, 1878, S. 457.



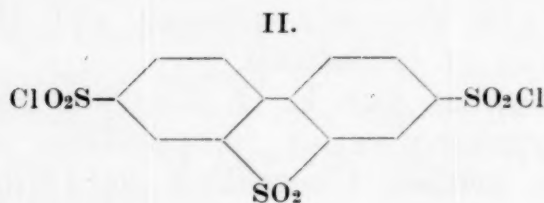
Twist und Smiles<sup>19</sup> nach Durchführung der vorliegenden Untersuchungen dargestellten Methyl-(*m*-chlorsulfonyl-phenyl)-sulfon in Übereinstimmung mit den Ausführungen bei den rein aromatischen Sulfon-disulfochloriden als erwiesen zu betrachten.

Unter dem chlorierenden Einflusse von Chlorsulfonsäure entsteht ferner sowohl aus *Phenylxanthogensäureäthylester* als auch aus *Thiophenetol Pentachlorphenyläthylsulfid*.

Die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf *Biphenyl* ergibt je nach den Versuchsbedingungen verschiedene Ergebnisse. Das bereits von S. Gabriel und A. Deutsch<sup>20</sup> auf anderem Wege dargestellte *p, p'*-Biphenyldisulfochlorid bildet sich aus Biphenyl bei 0° unter Anwendung jedes beliebigen Überschusses an Chlorsulfonsäure, bei Zimmertemperatur bei der Behandlung mit der gleichen Gewichtsmenge Chlorsulfonsäure, bei Temperaturen über 110° bei Einwirkung von Chlorsulfonsäure und von als Verdünnungsmittel dienender Schwefelsäure. Das daraus dargestellte Anilid diene zur näheren Charakterisierung.

Ein Monosulfochlorid konnte aus Biphenyl trotz vielfacher Variation der Versuchsbedingungen bei der Behandlung mit Chlorsulfonsäure nicht dargestellt werden, wohl aber ist es möglich, in Gegenwart von Tetrachloräthan als Verdünnungsmittel bei 50° bzw. bei Anwendung der gleichen bis doppelten Gewichtsmenge Chlorsulfonsäure ohne Verdünnungsmittel bei Temperaturen von 110 bzw. 150° Biphenylmonosulfosäure zu fassen. Diese von A. Engelhardt und P. Latschinoff<sup>21</sup> zum ersten Male dargestellte Verbindung kann auch in nahezu theoretischer Ausbeute bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Biphenyl in Gegenwart von Nitrobenzol als Verdünnungsmittel bei einer Temperatur von 50° dargestellt werden.

Die bei der Behandlung von *Biphenyl* mit einem größeren Überschuß an Chlorsulfonsäure bereits bei Zimmertemperatur entstehende Verbindung dürfte wahrscheinlich ein Biphenylensulfondisulfochlorid (II) darstellen.



Bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf *Naphthalin* in der Kälte bildet sich das 1,5-Naphthalindisulfochlorid, welches bereits von H. E. Armstrong<sup>22</sup> beschrieben wurde, als Ausgangsmaterial für die Darstellung des

<sup>19</sup> l. c. <sup>20</sup> Ber. D. ch. G. 13, 1880, S. 386. <sup>21</sup> Z. f. Chem. 14, 1871, S. 259. <sup>22</sup> Ber. D. ch. G. 15, 1882, S. 205.



1,5-Dimerkaptonaphthalins<sup>23</sup> diene und dessen Entstehung neben 1,5-Naphthalindisulfosäure auf dem in vorliegender Untersuchung eingeschlagenen Wege, allerdings erst nach Durchführung der noch zu besprechenden Versuche, bereits von A. Corbellini<sup>24</sup> beobachtet wurde. Die erwähnte Darstellung des 1,5-Naphthalindisulfochlorids erfolgte bereits einige Jahre vor der Anmeldung des Patenten durch die I. G. Farbenindustrie<sup>25</sup>. Sie wurde anlässlich der von zweien von uns vorgenommenen Anmeldung eines umfassenden Ö.P.<sup>26</sup> zur Herstellung von Polysulfochloriden aus patentrechtlichen Erwägungen nicht angeführt, da es unwahrscheinlich war, daß Armstrong nicht bereits bei seinen oben zitierten Versuchen als Reaktionsprodukt von Chlorsulfonsäure und Naphthalin neben Naphthalindisulfosäure auch Naphthalin-1,5-disulfochlorid direkt erhalten haben sollte.

Bemerkenswert erscheint ferner das Verhalten des 1,5-Naphthalindisulfochlorids bei seiner Nitrierung. Analog zu den Beobachtungen von J. E. Allen<sup>27</sup> beim 2,7-Naphthalindisulfochlorid gibt nämlich auch das erstgenannte Disulfochlorid, allerdings unter Anwendung abweichender Versuchsbedingungen, ein Nitronaphthalindisulfochlorid.

### I. Versuche mit Benzol.

Bearbeitet von O. Lustig, K. Frey und L. Rink.

Werden 10 g Benzol zur zehnfachen Menge Chlorsulfonsäure zutropfen gelassen, das Reaktionsgemisch hierauf durch zwei Stunden im Ölbad auf eine Außentemperatur von 150—160° erhitzt und nach dem Erkalten in viel Wasser oder auf Eis gegossen, so scheiden sich etwa 12 g eines Gemisches von Sulfochloriden ab, welches, aus viel Benzin (K.P. 40—80°) umkristallisiert, als leichter lösliches Hauptprodukt 10.3 g *m*-Benzoldisulfochlorid vom F.P. 63° liefert. Das schwerer lösliche Produkt (2.9 g) stellt das bereits von Otto<sup>28</sup> beschriebene Diphenylsulfondisulfochlorid dar, welches durch Schmelzpunkt (174—175°) sowie durch Mischschmelzpunkt mit dem auf gewöhnliche Weise hergestellten Diphenylsulfondisulfochlorid identifiziert werden kann. Nebenher entsteht noch in geringer Menge *p*-Benzoldisulfochlorid.

Um das Diphenylsulfondisulfochlorid als Hauptprodukt zu erhalten, empfiehlt es sich, zu 20 g Benzol 15 g Chlorsulfonsäure zutropfen zu lassen und nach Beendigung der stürmischen Reaktion (Bildung des Diphenylsulfons) noch etwa 10 Minuten zum Sieden zu erhitzen, dann nach dem Erkalten weitere 200 g Chlorsulfonsäure zuzusetzen und hierauf durch 5 Stunden auf eine Außentemperatur von 150—160° zu erhitzen. Aus dem nach dem Erkalten in viel Eiswasser gegossenen Reaktionsprodukt scheidet sich ein schwarzbraunes Öl ab, das nach ein- bis zweitägigem Stehen zu einem Kuchen (48 g) erstarrt, dessen Schmelzpunkt bei 98—105° liegt. Durch Benzin (K.P. 40—80°) aus einer heiß gesättigten benzolischen Lösung umgefällt, werden 43 g an reinem Diphenylsulfondisulfochlorid (etwa 80% der

<sup>23</sup> J. Pollak u. E. Gebauer-Fülneegg, Monatsh. Chem. 50, 1928, S. 321, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 137, 1928, S. 797. <sup>24</sup> Giorn. Chim. ind. appl. 9, 1927, S. 118. <sup>25</sup> D. R. P. 466.441, 1925 (Chem. Centr. I, 1929, S. 3145). <sup>26</sup> Ö. P. 101.667, 1923 (Chem. Centr. II, 1926, S. 1588). <sup>27</sup> Ber. D. chem. G. 16, 1883, S. 570. <sup>28</sup> l. c.

Theorie) erhalten. Fügt man zu 200 g Chlorsulfonsäure 5 g Benzol hinzu und erhitzt das Reaktionsgemisch durch 7 Stunden auf eine Außentemperatur von 140–150°, so erhält man Diphenylsulfonchlorid in einer Rohausbeute von 13 g.

Bei der oben beschriebenen Reinigung kann aus den benzinischen Mutterlaugen der ersten beiden Extrakte etwa 1 g *m*-Benzoldisulfochlorid isoliert werden.

## II. Versuche mit Toluol.

Bearbeitet von O. Lustig und L. Rink.

10 g Toluol werden in die achtfache Menge Chlorsulfonsäure allmählich eingetragen, das Reaktionsgemisch im Ölbad durch 5 Stunden auf 140–150° erhitzt, erkalten gelassen und in viel Wasser gegossen, wobei sich 18.6 g eines braunen zähflüssigen Öles abscheiden, welches nach eintägigem Stehen erstarrt und, aus Äther umkristallisiert, den konstanten F. P. von 52° zeigt. Das durch Ammonkarbonat aus dieser Verbindung hergestellte Amid schmilzt bei 185–186°. Durch diese Konstanten erweisen sich die erhaltenen Verbindungen mit dem von C. W. Blomstrand und P. Håkansson<sup>29</sup> auf anderem Wege hergestellten 1-Methylbenzol-2,4-disulfochlorid bzw. -amid als identisch.

Um das Di-(*p*-methylphenyl-*m*-sulfochlorid)-sulfon herzustellen, werden 30 g Toluol in die molare Menge Chlorsulfonsäure eingetropfen gelassen, nach Beendigung der stürmischen Reaktion kurze Zeit zum Sieden erhitzt, hierauf noch weitere 300 g Chlorsulfonsäure vorsichtig eingetragen, nach 5–6stündigem Erhitzen auf 150–160° erkalten gelassen und dann in Wasser gegossen. Es setzen sich hierbei am Boden des Gefäßes 30 g eines rotbraunen, nach einigem Stehen zu einem Kuchen erstarrenden Öles ab. Nach oftmaligem Umkristallisieren (zunächst aus einer Mischung von einem Teil Benzol und zwei Teilen Benzin [K. P. 40–80°], hierauf nur aus Benzol) wird unter großen Verlusten die Schmelzpunktskonstanz bei 177–178° erreicht. Die Ausbeuten verbessern sich auf zirka 95% der Theorie, wenn man das nach einer analog der von K. Knapp<sup>30</sup> für das Diphenylsulfon gegebenen Vorschrift hergestellte Ditolylsulfon in der oben angegebenen Weise mit dem zehnfachen Überschuß an Chlorsulfonsäure zur Reaktion bringt. Die Analyse der über Schwefelsäure im Vakuum zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz ergibt Werte, die mit dem für das Di-(*p*-methylphenyl-*m*-sulfochlorid)-sulfon in guter Übereinstimmung stehen.

0.1720 g Substanz gaben 0.2402 g CO<sub>2</sub>, 0.0416 g H<sub>2</sub>O  
 0.1256 g       "       "       0.1745 g CO<sub>2</sub>, 0.0305 g H<sub>2</sub>O  
 0.1999 g       "       "       0.1288 g AgCl, 0.3193 g BaSO<sub>4</sub>.

Ber. für C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>S<sub>3</sub>: C 37.91, H 2.73, Cl 16.00, S 21.70%.

Gef.: C 38.09, 37.89; H 2.71, 2.72; Cl 15.94; S 21.94%.

Das auf dem üblichen Wege durch einmaliges Aufkochen des Ditolylsulfondisulfochlorids mit überschüssigem Anilin erhaltene Di-(*p*-methylphenyl-*m*-sulfanilid)-sulfon ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, wie Wasser, Alkohol, Azeton, Benzol, Schwefelkohlenstoff u. a., sehr schwer löslich und wird daher durch längeres Auskochen mit Alkohol, wodurch die Verunreinigungen in Lösung gehen, oder durch mehrmaliges

<sup>29</sup> l. c. <sup>30</sup> Z. f. Chem. 12, 1359, S. 41.

Auflösen in Kalilauge und Ausfällen mit Salzsäure bis zur Schmelzpunktskonstanz von 325—330° gereinigt.

0·1433 g im Vakuum getrocknete Substanz gaben 0·2941 g CO<sub>2</sub>, 0·0522 g H<sub>2</sub>O  
 0·1328 g " " " " " 0·2737 g CO<sub>2</sub>, 0·0529 g H<sub>2</sub>O  
 0·1135 g " " " " " 5·25 cm<sup>3</sup> N (21°, 744 mm).

Ber. für C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S<sub>3</sub>: C 56·07, H 4·35, N 5·04%.

Gef.: C 55·97, 56·21; H 4·08, 4·46; N 5·26%.

10 g des Disulfochlorids, mit der zehnfachen Menge Ammonkarbonat fein verrieben und bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches am Wasserbad erhitzt, liefern etwa 9 g eines Amides, das nach wiederholtem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol oder verdünntem Ammoniak bei 268° konstant schmilzt. Die Analyse der bei 120° zur Gewichtskonstanz gebrachten Substanz ergibt Werte, die mit den für das Di-(*p*-methylphenyl-*m*-sulfamid)-sulfon berechneten in Übereinstimmung stehen.

0·1329 g Substanz gaben 0·2029 g CO<sub>2</sub>, 0·0447 g H<sub>2</sub>O

0·1463 g " " 8·63 cm<sup>3</sup> N (15°, 753 mm)

0·1676 g " " 10·23 cm<sup>3</sup> N (16°, 753 mm).

Ber. für C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S<sub>3</sub>: C 41·55, H 3·99, N 6·93%.

Gef.: C 41·64; H 3·76; N 6·93, 7·14%.

Wird das Di-(*p*-methylphenyl-*m*-sulfamid)-sulfon (4 g) in 200 cm<sup>3</sup> 0·1 *n*-Kalilauge gelöst, allmählich mit 11 g Permanganat versetzt, nach 24stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade das überschüssige Permanganat durch Zusatz von Alkohol zersetzt, die Lösung vom ausgeschiedenen Braunstein abfiltriert, nachgewaschen und mit schwacher Salzsäure angesäuert, so scheiden sich zunächst 1·3 g unverändertes Amid ab. Das Filtrat desselben liefert nach dem Eindampfen auf ein kleines Volumen und nach neuerlichem Zusatz von konzentrierter Salzsäure 0·2 g einer weißen Verbindung, die, mehrmals aus konzentriertem Alkohol umkristallisiert, im Vakuum zur Gewichtskonstanz getrocknet, bei der Analyse Werte ergibt, die mit den für das Disaccharinsulfon berechneten in guter Übereinstimmung stehen:

4·165 mg Substanz gaben 5·967 mg CO<sub>2</sub>, 0·755 mg H<sub>2</sub>O

4·105 mg " " 0·242 cm<sup>3</sup> N (17°, 742 mm)

3·972 mg " " 0·226 cm<sup>3</sup> N (16°, 744 mm).

Ber. für C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>8</sub>S<sub>3</sub>N<sub>2</sub>: C 39·23, H 1·88, N 6·54%.

Gef.: C 39·07; H 2·03; N 6·77, 6·58%.

Es gelang nicht, durch Abänderung der Versuchsbedingungen die Ausbeute an Disaccharinsulfon zu erhöhen.

### III. Versuche mit *o*-Xylol.

Bearbeitet von O. Lustig und R. Ehrenzweig.

30 g gereinigtes Natriumsalz der *o*-Xylolmonosulfosäure werden mit 300 g Chlorsulfonsäure 5 Stunden im Ölbad auf eine Außentemperatur von 150—160° erhitzt. Nach dem Erkalten auf Eis ausgegossen, scheidet sich ein gelbbraunes, nach kurzem Stehen erstarrendes Öl (26 g, d. s. zirka 90% der Theorie) ab, das, aus Äther umkristallisiert, durch den konstanten F. P. von 79° sowie durch Mischschmelzpunkt mit dem auf gewöhnlichem Wege her-



gestellten 1,2-Dimethylbenzol-3,5-disulfochlorid identifiziert werden kann.

Bei der direkten Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf technisches ungereinigtes *o*-Xylol erhält man bei analoger Aufarbeitung ein nicht zur Kristallisation zu bringendes Öl. Die Trennung und Identifizierung der darin enthaltenen isomeren Xyloldisulfochloride gelingt über das auf üblichem Wege hergestellte Anilidgemenge. Beim Umkristallisieren desselben aus verdünntem Alkohol (1:1) scheidet sich zunächst ein Anilid vom F.P. 174° (*a*), dann eines vom F.P. 196° (*b*), endlich das am leichtesten lösliche vom F.P. 199–200° (*c*) ab.

Zur Identifizierung dieser verschiedenen Anilide und gleichzeitig zur näheren Charakterisierung der ihnen entsprechenden Xyloldisulfochloride wurden die Anilide aus den reinen Chloriden hergestellt.

1,3-Dimethylbenzol-4,6-disulfochlorid vom F.P. 130° (5 g) wird allmählich unter schwacher Selbsterwärmung und teilweiser Auflösung desselben in 30 g frisch destilliertes Anilin eingetragen. Beim Erhitzen erfolgt völlige Auflösung. Nach einmaligem Aufkochen und anschließendem Erkalten wird in verdünnte Salzsäure ausgegossen, mit Wasser stark verdünnt, die ausgeschiedene weiße Verbindung filtriert und aus 50%igem Alkohol umkristallisiert. Die Analysenwerte der im Vakuum zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz vom F.P. 196°, die sich durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit dem oben erwähnten Anilid (*b*) als identisch erweist, stehen mit den für das 1,3-Dimethylbenzol-4,6-disulfanilid berechneten in guter Übereinstimmung.

0.1170 g Substanz gaben 0.2468 g CO<sub>2</sub>, 0.0506 g H<sub>2</sub>O

0.1053 g " " 6.20 cm<sup>3</sup> N (20°, 751 mm).

Ber. für C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>: C 57.66, H 4.84, N 6.72%.

Gef.: C 57.53, H 4.84, N 6.78%.

1,4-Dimethylbenzol-2,6-disulfochlorid vom F.P. 81° wird in analoger Weise in das entsprechende Anilid übergeführt, das sich nach dem Umkristallisieren durch den konstanten F.P. von 174° wie durch den Mischschmelzpunkt mit dem oben erwähnten Anilid (*a*) als identisch erweist. Die Analyse der im Vakuum zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz ergibt Werte, die in guter Übereinstimmung mit den für das 1,4-Dimethylbenzol-2,6-disulfanilid berechneten stehen.

0.1382 g Substanz gaben 0.2932 g CO<sub>2</sub>, 0.0615 g H<sub>2</sub>O

0.1229 g " " 7.25 cm<sup>3</sup> N (20°, 750 mm).

Ber. für C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>: C 57.66, H 4.84, N 6.72%.

Gef.: C 57.86, H 4.98, N 6.78%.

1,4-Dimethylbenzol-3,6-disulfochlorid vom F.P. 164° liefert nach derselben Behandlungsweise ein Anilid vom konstanten F.P. 223°, welches nach der Trocknung im Vakuum zur Gewichtskonstanz bei der Analyse Werte ergibt, die in guter Übereinstimmung mit den für das 1,4-Dimethylbenzol-3,6-disulfanilid berechneten stehen.

0.1461 g Substanz gaben 0.3097 g CO<sub>2</sub>, 0.0647 g H<sub>2</sub>O.

0.1321 g " " 7.92 cm<sup>3</sup> N (20°, 746 mm).

Ber. für  $C_{20}H_{18}O_4N_2S_2$ : C 57·66, H 4·84, N 6·72%.  
 Gef.: C 57·81, H 4·96, N 6·86%.

Auf dem gleichen Wege wird aus *o*-Xyloldisulfochlorid vom F. P. 79° das 1,2-Dimethylbenzol-3,5-disulfanilid vom konstanten Schmelzpunkt 199—200° erhalten, welches sich mit dem Anilid (c) durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt als identisch erweist. Es ist in Azeton sehr leicht, in Alkohol leicht, in Wasser schwer löslich. Die Analysenzahlen der im Vakuum zur Gewichtskonstanz gebrachten Verbindung stehen in guter Übereinstimmung mit den berechneten Werten.

0·1254 g Substanz gaben 0·2660 g  $CO_2$ , 0·0578 g  $H_2O$   
 0·1298 g " " 7·83 cm<sup>3</sup> N (20°, 746 mm).

Ber. für  $C_{20}H_{18}O_4N_2S_2$ : C 57·66, H 4·84, N 6·72%.  
 Gef.: C 57·85, H 5·16, N 6·90%.

Die Mischschmelzpunkte je zweier beliebiger isomerer Xyloldisulfanilide zeigen durchwegs Depressionen.

Fein pulverisiertes 1,2-Dimethylbenzol-3,5-disulfochlorid (10 g) wird analog zu den Disulfochloriden des *m*- und *p*-Xylols<sup>31</sup> in kleinen Portionen mit 150 g granuliertem Zinn und 400 cm<sup>3</sup> konzentrierter Salzsäure unter häufigem Umschwenken in Reaktion gebracht, das Gemisch allmählich bis zum schwachen Sieden gebracht und durch eineinhalb Stunden am Rückflußkühler erhitzt, hierauf einer Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei ein milchig getrübtetes, öliges Reduktionsprodukt übergeht. Wird dieses von der darüberstehenden trüben, wässrigen Flüssigkeit abgetrennt, letztere mit Äther mehrmals ausgezogen und der so erhaltene Extrakt mit dem abgeschiedenen Öl vereinigt, so erhält man nach dem Trocknen der ätherischen Lösung und Verdampfen des Äthers 7 g eines klaren bräunlichen Öles, das bei einem Druck von 13 mm Hg einen konstanten Siedepunkt von 150—151° zeigt. Das so erhaltene Mercaptan stellt eine stark lichtbrechende, farblose, schwere Flüssigkeit von schwachem, unangenehmem, zu Tränen reizendem Geruch dar und läßt sich in einer Kältemischung bei —12° zum Erstarren bringen.

Durch die Einwirkung von 700 g 30%iger Schwefelsäure und 140 g Zinkstaub auf 40 g fein pulverisiertes *o*-Xyloldisulfochlorid kann die Reduktion ebenfalls durchgeführt werden. An Rohprodukt werden 18·8 g (d. s. 75% der Theorie), an reiner im Vakuum fraktionierter Verbindung 14·7 g erhalten, deren Analyse Werte ergibt, die mit den für das 1,2-Dimethyl-3,5-dimercaptobenzol berechneten in Übereinstimmung stehen.

0·3603 g Substanz gaben 0·7448 g  $CO_2$ , 0·1889 g  $H_2O$   
 0·1410 g " " 0·2920 g  $CO_2$ , 0·0716 g  $H_2O$   
 0·1104 g " " 0·3048 g  $BaSO_4$   
 0·1311 g " " 0·3612 g  $BaSO_4$ .

<sup>31</sup> l. c.; die folgenden Versuche stammen zum Teil auch von M. Buschek.

Ber. für  $C_8H_{10}S_2$ : C 56·40, H 5·92, S 37·67%.

Gef.: C 56·38, 56·48; H 5·87, 5·68; S 37·92, 37·84%.

Zur näheren Charakterisierung dienen:

Das auf dem üblichen Wege hergestellte 1,2-Dimethyl-3,5-diazetylmerkaptobenzol. Das aus Essigsäureanhydrid und dem *o*-Xyldimerkaptan hergestellte Rohprodukt wird durch Verreiben mit verdünntem Alkohol zum Erstarren gebracht und zeigt nach dem Umkristallisieren aus Benzin (K.P. 40—80°) einen konstanten F.P. von 47 bis 49°.

0·1265 g über  $H_2SO_4$  getrocknete Substanz gaben 0·2622 g  $CO_2$ , 0·0600 g  $H_2O$   
 0·1264 g "  $H_2SO_4$  " " " 0·2633 g  $CO_2$ , 0·0613 g  $H_2O$   
 0·1492 g "  $H_2SO_4$  " " " 0·2753 g  $BaSO_4$ .

Ber. für  $C_{12}H_{14}O_2S_2$ : C 56·64, H 5·55, S 25·22%.

Gef.: C 56·53, 56·81; H 5·31, 5·43; S 25·34%.

Diese Verbindung ist bereits in der Kälte in Chloroform, Äther, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Essigester und Eisessig sehr leicht, in Alkohol und Benzin schwer löslich.

Aus verdünntem Methylalkohol umkristallisiertes 1,2-Dimethyl-3,5-di-(methylmerkapt)-benzol vom konstanten F.P. 39°:

0·1232 g im Vakuum getrocknete Substanz gaben 0·2733 g  $CO_2$ , 0·0797 g  $H_2O$   
 0·1180 g " " " " " 0·2608 g  $CO_2$ , 0·0736 g  $H_2O$   
 0·1451 g " " " " " 0·3430 g  $BaSO_4$ .

Ber. für  $C_{10}H_{14}S_2$ : C 60·53, H 7·12, S 32·35%.

Gef.: C 60·50, 60·28; H 7·24, 6·98; S 32·47%.

Diese Verbindung ist in Äther, Essigester, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Benzin, Chloroform und Eisessig bereits in der Kälte leicht löslich.

Frisch im Vakuum destilliertes 1,2-Dimethyl-3,5-di-(karbäthoxymerkapt)-benzol vom konstanten K. P. 206—209° bei 14 mm Hg:

0·2730 g frisch destillierte Substanz gaben 0·5331 g  $CO_2$ , 0·1435 g  $H_2O$   
 0·1340 g " " " " " 0·1979 g  $BaSO_4$ .

Ber. für  $C_{14}H_{18}O_4S_2$ : C 53·46, H 5·77, S 20·40%.

Gef.: C 53·26, H 5·88, S 20·28%.

Aus Wasser umkristallisiertes 1,2-Dimethyl-3,5-di-(karboxymethylmerkapt)-benzol vom konstanten F. P. 161—162°:

0·1032 g im Vakuum getrocknete Substanz gaben 0·1899 g  $CO_2$ , 0·0459 g  $H_2O$   
 0·1422 g " " " " " 0·2637 g  $CO_2$ , 0·0610 g  $H_2O$   
 0·1293 g " " " " " 0·2080 g  $BaSO_4$   
 0·1363 g " " " " " 0·2239 g  $BaSO_4$ .

Ber. für  $C_{12}H_{14}O_4S_2$ : C 51·31, H 4·93, S 22·40%.

Gef.: C 50·18, 50·58; H 4·98, 4·80; S 22·09, 22·56%.

Diese Verbindung ist in Alkohol, Äther, Essigester, Eisessig und Chloroform bereits in der Kälte leicht, in Benzol, Benzin und Wasser schwer löslich.

Aus Essigester umkristallisiertes 1,2-Dimethyl-3,5-di-(pikrylmerkapt)-benzol vom konstanten Zersetzungspunkt 202 bis 203° nach dem Umkristallisieren aus Essigester:



0.1292 g im Vakuum getrocknete Substanz gaben 0.1924 g CO<sub>2</sub>, 0.0253 g H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>O<sub>12</sub>N<sub>6</sub>S<sub>2</sub>: C 40.52, H 2.04%.

Gef.: C 40.61, H 2.19%.

Diese Verbindung ist in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzin auch in der Hitze schwer, in Essigester und Eisessig etwas leichter löslich und läßt sich nur in Form gelber Flocken erhalten.

#### IV. Versuche mit *m*-Xylol.

Bearbeitet von O. Lustig und L. Rink.

Zu 30 g *m*-Xylol werden 36 g Chlorsulfonsäure schnell zufließen gelassen. Nach Beendigung der stürmischen unter starker Selbsterwärmung vor sich gehenden Reaktion wird eine Stunde bis zum Siedepunkt des Reaktionsgemisches erhitzt und nach dem Erkalten in Wasser gegossen. Das ausgeschiedene Öl wird durch Wasserdampfdestillation von dem unverändert gebliebenen *m*-Xylol (24 g) getrennt, worauf der Rückstand (2 g, d. s. zirka 30% der Theorie, berechnet auf das in Reaktion getretene *m*-Xylol) nach zwei- bis dreitägigem Stehen erstarrt. Das nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Eisessig erhaltene Produkt wird durch seinen konstanten Schmelzpunkt von 121° sowie durch Mischschmelzpunkt mit dem nach H. Meyer<sup>32</sup> hergestellten Di-*m*-xylylsulfon identifiziert.

#### V. Versuche mit *p*-Xylol.

Bearbeitet von O. Lustig und L. Rink.

*p*-Xylol (30 g) wird mit Chlorsulfonsäure (25 g) versetzt, nach Beendigung der heftigen Reaktion eine Stunde bis zum Siedepunkt des Gemisches erhitzt und nach dem Erkalten in Wasser gegossen. Das ausgeschiedene Produkt (12 g, d. s. zirka 30% der Theorie) wird durch mehrmaliges Umkristallisieren gereinigt und erweist sich durch seinen konstanten F.P. von 142° sowie durch Mischschmelzpunkt mit dem von A. Toehl und O. Eberhard<sup>33</sup> auf anderem Wege hergestellten Di-*p*-xylylsulfon als identisch. Die Analysenwerte der im Vakuum zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz stehen in guter Übereinstimmung mit obigem Befund.

0.1527 g Substanz gaben 0.3910 g CO<sub>2</sub>, 0.0885 g H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>S: C 70.02, H 6.62%.

Gef.: C 69.84, H 6.48%.

18 g Di-*p*-xylylsulfon werden mit 180 g Chlorsulfonsäure auf eine Außentemperatur von 150—160° erhitzt. Das nach dem Ausgießen in Wasser ausgeschiedene Produkt (27 g) zeigt einen Rohschmelzpunkt von 88°, der durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Benzol auf 122° erhöht werden konnte. Durch Ausziehen mit warmem Äther des in der Hauptmenge darin unlöslichen Produktes, wodurch der noch unverändert gebliebene Teil des Ausgangsmaterials in Lösung geht, und durch mehrmaliges Umkristallisieren des Rückstandes aus Benzin (K.P. 60—80°) gelingt es schließlich, eine schwach gelblich gefärbte Verbindung (20 g entsprechend 67% der Theorie) vom konstanten F.P. von 190° rein zu erhalten. Die Analysenwerte der zur Gewichtskonstanz im Vakuum getrockneten Sub-

<sup>32</sup> Liebigs Ann. 433, 1923, S. 327. <sup>33</sup> Ber. D. ch. G. 26, 1893, S. 2943.

stanz stehen mit den für das Di-(*p*-xylylsulfochlorid)-sulfon in guter Übereinstimmung.

0·1584 g	Substanz	gaben	0·2362 g	CO <sub>2</sub> ,	0·0498 g	H <sub>2</sub> O
0·1442 g	"	"	0·2149 g	CO <sub>2</sub> ,	0·0430 g	H <sub>2</sub> O
0·1449 g	"	"	0·2179 g	BaSO <sub>4</sub>		
0·1552 g	"	"	0·0949 g	AgCl		
0·1132 g	"	"	0·0688 g	AgCl		

Ber. für C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>S<sub>3</sub>: C 40·74, H 3·42, S 20·41, Cl 15·05%.

Gef.: C 40·67, 40·64; H 3·52, 3·34; S 20·65; Cl 15·13, 15·04.

Auch in dieser Verbindung wird entsprechend den Auseinandersetzungen über die Konstitution der Sulfondisulfochloride im theoretischen Teil symmetrische Verteilung der Sulfochloridreste in beiden Benzolringen in *m*, *m'*-Stellung zur Sulfongruppe angenommen.

5 g Di-(*p*-xylylsulfochlorid)-sulfon, das mit 50 g fein gepulvertem Ammonkarbonat gut verrieben, mit etwas konz. Ammoniak angefeuchtet und hierauf am Wasserbad bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches erhitzt wird, liefert ein Amid, das, aus Alkohol umkristallisiert, einen F.P. oberhalb 325° zeigt. Die Analyse des zur Gewichtskonstanz bei 100° getrockneten Produktes ergibt Werte, die mit den für das Di-(*p*-xylylsulfamid)-sulfon berechneten in guter Übereinstimmung stehen.

0·1642 g	Substanz	gaben	0·2683 g	CO <sub>2</sub> ,	0·0666 g	H <sub>2</sub> O
0·1844 g	"	"	10·49 cm <sup>3</sup>	N (17°, 751 mm).		

Ber. für C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S<sub>3</sub>: C 44·41, H 4·66, N 6·48%.

Gef.: C 44·58, H 4·56, N 6·62.

## VI. Versuche mit Chlor- und Nitrogruppen enthaltenden Benzolderivaten.

Bearbeitet von Ernst Katscher.

Werden 20 g Chlorbenzolsulfochlorid mit 60 g Chlorsulfonsäure durch 8 Stunden auf eine Außentemperatur von 150—180° erhitzt, nach dem Erkalten das Reaktionsprodukt vorsichtig auf Eis ausgegossen, so scheiden sich etwa 22 g eines sehr bald zu einem Kristallbrei erstarrenden Öles ab, der sich nach dem Umkristallisieren aus Benzin (K.P. 40—80°) durch seinen konst. F.P. von 90—91° als 1-Chlorbenzol-2,4-disulfochlorid erweist, welches zuerst von J. Pollak und L. Fiedler<sup>34</sup> aus Phenoldisulfosäure, dann von S. C. J. Olivier<sup>35</sup> aus der entsprechenden Chlorbenzoldisulfosäure durch Chlorieren mit Hilfe von Phosphorpentachlorid dargestellt wurde.

Wird Chlorbenzol unter Kühlung in die dreifache Menge Chlorsulfonsäure eingetragen, das Reaktionsgemisch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und nach neuerlichem Zusatz der dreifachen Gewichtsmenge Chlorsulfonsäure nach obigen Angaben aufgearbeitet, so wird ebenfalls Chlorbenzoldisulfochlorid, und zwar in einer Ausbeute von 75% der Theorie, erhalten. Das nicht in das Disulfochlorid übergegangene Chlorbenzol kann aus den Mutterlaugen fast quantitativ durch Aussalzen mit Kaliumchlorid in Form von chlorbenzoldisulfosaurem Kalium gefaßt werden. Bei der Verseifung des Chlorbenzoldisulfochlorids mit alkoholischer Kalilauge in der Kälte bildet sich unter starker Selbsterwärmung Di-

<sup>34</sup> Monatsh. Chem. 39, 1918, S. 193, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 126, 1917, S. 629. <sup>35</sup> Rec. trav. chim. 38, 1920, S. 356.

äthyläther in großer Menge; gleichzeitig werden, wie zu erwarten ist, vier Äquivalente Kalilauge verbraucht.

0.2101 g im Vakuum zur Gewichtskonstanz gebrachte Substanz verbrauchen bei der Verseifung 27.72 cm<sup>3</sup> 0.1 n-Kalilauge.

Verseifungszahl: Ber. 727.5; Gef. 740.3.

Werden 10 g *p*-Chlornitrobenzol mit 30 g Chlorsulfonsäure auf eine Außentemperatur von 160–170° während 6–7 Stunden erhitzt, das erkaltete Reaktionsgemisch auf Eis ausgegossen, so scheiden sich zirka 9 g einer schwarzbraunen, halbfesten, öligen Masse aus, die vorteilhafterweise in möglichst wenig Äther gelöst wird. Die ätherische Lösung liefert nach tagelangem Stehen in lose verschlossenen Gefäßen durch langsames Verdunsten des Äthers große prismatische Kristalle, die sich durch Ausklauben leicht von der gleichzeitig ausgeschiedenen humusartigen Masse trennen lassen. Zur vollständigen Reinigung werden die erhaltenen Kristalle bis zur Schmelzpunktskonstanz von 89° aus Benzin (K. P. 40–80°) umkristallisiert. Dieser Schmelzpunkt weist auf das Vorliegen des bereits auf anderem Wege von P. Fischer<sup>36</sup> dargestellten 1-Chlor-4-nitrobenzol-2-sulfochlorids hin.

10 g Kaliumsalz der 1-Chlor-2-nitrobenzol-4-sulfosäure werden mit 25 g Chlorsulfonsäure 2–3 Stunden auf eine Außentemperatur von 140 bis 150° erwärmt und nach dem Erkalten auf Eis gegossen, wobei das sich ausscheidende Öl sofort erstarrt. Aus einem Petroläther-Äther-Gemisch umkristallisiert, werden weiße, große Prismen oder Nadeln vom konst. F. P. von 59–60° erhalten, deren Identität mit dem mit Phosphorpentachlorid dargestellten 1-Chlor-2-nitrobenzol-4-sulfochlorid durch Mischschmelzpunkt erwiesen wird. Ausbeute 8 g. Die Abweichung des beobachteten F. P. von dem bisher angegebenen<sup>36</sup> ist noch aufklärungsbedürftig.

Bei der Chlorierung der 2-Nitrobenzol-1,4-disulfosäure mit Phosphorpentachlorid oder Chlorsulfonsäure wird in gleicher Weise ein nicht erstarrendes öliges Sulfochloridgemisch erhalten, aus dem sich nach dem Umlösen aus Äther und wochenlangem Stehen im Eiskasten Kristalle ausscheiden, die sich nach dem Umkristallisieren aus einem Petroläther-Äther-Gemisch durch den konst. F. P. von 59–60° sowie durch Mischschmelzpunkt ebenfalls mit dem 1-Chlor-2-nitrobenzol-4-sulfochlorid als identisch erweisen. Das Sulfosäureradikal im Benzolkern scheint durch die Gegenwart zweier negativer Gruppen in *o*- und *p*-Stellung eine große Beweglichkeit zu erlangen, wodurch sich sein Austausch gegen Chlor unter der Einwirkung eines Chlorierungsmittels erklären läßt.

10 g Kaliumsalz der 1-Chlor-2,6-dinitrobenzol-4-sulfosäure werden mit 20 g Chlorsulfonsäure 4 Stunden auf eine Außentemperatur von 150° erhitzt, das erkaltete Reaktionsprodukt auf Eis ausgegossen und der hiebei ausgeschiedene Kristallkuchen aus Benzol oder Äther bis zur Schmelzpunktskonstanz von 89° umkristallisiert. Der Mischschmelzpunkt mit dem nach F. Ullmann<sup>37</sup> auf anderem Wege dargestellten 1-Chlor-2,6-dinitrobenzol-4-sulfochlorid zeigt die Identität beider Verbindungen. Ausbeute 8 g.

Werden 100 g des Kaliumsalzes der Chlorbenzoldisulfosäure<sup>37a</sup> in der gerade notwendigen Menge konz. Schwefelsäure gelöst, tropfenweise in

<sup>36</sup> Ber. D. ch. G. 24, 1891, S. 3196 bzw. 3190. <sup>37</sup> Liebigs Ann. 366, 1909, S. 104.

<sup>37a</sup> Zum Teil nach Versuchen von E. Gebauer-Fülnegg.



der Kälte mit 50 cm<sup>3</sup> rauchender Salpetersäure zur Reaktion gebracht und wird hierauf 6—8 Stunden auf siedendem Wasserbade ständig lebhaft gerührt, so scheiden sich aus dem erkalteten Reaktionsgemisch nach dem Ausgießen in Wasser und einmaligem Eindampfen zwecks Vertreibung der überschüssigen Stickoxyde weiße Flocken ab, die nach dem Umkristallisieren aus Wasser und darauffolgender Trocknung im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz bei der Analyse Werte ergeben, welche in guter Übereinstimmung mit den für das saure Kaliumsalz der 1-Chlor-2-nitrobenzol-4,6-disulfosäure berechneten stehen.

0.1189 g	Substanz	gaben	0.0297 g	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
0.1235 g	"	"	0.0303 g	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
0.2500 g	"	"	8.8 cm <sup>3</sup>	N (11°, 748 mm)
0.1874 g	"	"	6.62 cm <sup>3</sup>	N (12°, 754 mm).

Ber. für C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>8</sub>NCIS<sub>2</sub>K: K 10.99, N 3.94, Cl 9.97%.

Gef.: K 11.21, 11.01; N 4.16, 4.19; Cl 9.74%.

Durch mehrmaliges Eindampfen der Mutterlauge und Verdünnen mit Wasser, um die letzten Reste von Stickoxyden zu vertreiben, Ausfällen der Schwefelsäure mit Bariumkarbonat und Eindampfen der heiß filtrierten gelben Lösung unter Zusatz von etwas Salzsäure bis zur Trockene, wird die Hauptmenge der entstandenen Verbindung erhalten.

Zu ihrer näheren Charakterisierung dient das durch Kochen mit überschüssigem Anilin erhaltene, beim Erkalten sich abscheidende, dann aus verd. Alkohol umkristallisierte, im Vakuum zur Gewichtskonstanz getrocknete Kaliumsalz der 1-Anilido-2-nitrobenzol-4,6-disulfosäure, das bei seiner Analyse gut mit der Formel übereinstimmende Werte ergibt.

0.1376 g	Substanz	gaben	0.1618 g	CO <sub>2</sub> , 0.0233 g	H <sub>2</sub> O
0.1248 g	"	"	0.1464 g	CO <sub>2</sub> , 0.0223 g	H <sub>2</sub> O
0.1774 g	"	"	9.7 cm <sup>3</sup>	N (11°, 751 mm)	
0.2091 g	"	"	11.4 cm <sup>3</sup>	N (12°, 760 mm)	
0.1528 g	"	"	0.1613 g	BaSO <sub>4</sub>	
0.1333 g	"	"	0.1398 g	BaSO <sub>4</sub>	
0.1109 g	"	"	0.0431 g	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
0.1392 g	"	"	0.0543 g	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	

Ber. für C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>K<sub>2</sub>: C 31.98, H 1.79, N 6.22, S 14.23, K 17.36%.

Gef.: C 32.08, 32.00; H 1.89, 2.00; N 6.49, 6.53; S 14.50, 14.40; K 17.44, 17.51%.

Das chlornitrobenzoldisulfosaure Kalium wird zwecks Chlorierung mit der drei- bis fünffachen Gewichtsmenge Chlorsulfonsäure 4—6 Stunden auf eine Außentemperatur von 140—160° erhitzt. Das erkaltete Reaktionsprodukt wird auf Eis ausgegossen, wobei sich ein nicht zum Erstarren zu bringendes Öl ausscheidet. Die durch wiederholtes Umkristallisieren aus Petroläther (K. P. bis 40°) gereinigte Verbindung zeigt einen konst. F. P. von 98° und gibt, nach dem Trocknen im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz, bei der Analyse Werte, die in guter Übereinstimmung mit den für das 1-Chlor-2-nitrobenzol-4,6-disulfochlorid berechneten stehen.

6.657 mg	Substanz	gaben	4.920 mg	CO <sub>2</sub> , 0.610 mg	H <sub>2</sub> O
6.640 mg	"	"	4.970 mg	CO <sub>2</sub> , 0.580 mg	H <sub>2</sub> O
0.1601 g	"	"	0.1954 g	AgCl	
0.1601 g	"	"	0.2103 g	BaSO <sub>4</sub>	

Ber. für  $C_6H_5O_6NCl_3S_2$ : C 20·31, H 0·57, S 18·08, Cl 30·00%.  
 Gef.: C 20·16, 20·42; H 1·03, 0·98; S 18·04; Cl 30·19%.

Läßt man auf 10 g Nitrobenzol<sup>38</sup> 200 g Chlorsulfonsäure zuerst in der Kälte und hierauf unter allmählicher Temperatursteigerung im Öl-bade bis auf eine Außentemperatur von zirka 150° 20 Stunden lang einwirken, so scheiden sich aus dem vorher erkalteten Reaktionsgemisch nach dem Ausgießen in Wasser oder auf Eis zirka 19 g eines braunen Kristallbreies aus. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Azeton zeigt die erhaltene Verbindung im geschlossenen Röhrchen einen konst. F. P. von 290° und liefert nach dem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz bei der Analyse Werte, die in Übereinstimmung mit den für das Chloranil berechneten stehen.

0·1553 g Substanz gaben 0·3588 g AgCl  
 0·1618 g " " 0·1758 g CO<sub>2</sub>, 0·0116 g H<sub>2</sub>O.  
 Ber. für  $C_6O_2Cl_4$ : C 29·29, H 0·00, Cl 57·70%.  
 Gef.: C 29·63, H 0·80, Cl 57·15%.

### VII. Versuche mit Äthylphenylsulfon.

Bearbeitet von O. Lustig und L. Rink.

Bei der Oxydation von Äthylphenylsulfid mit Kaliumpermanganat nach Angaben von E. O. Beckmann<sup>39</sup> entsteht in schlechter Ausbeute Äthylphenylsulfon. 0·8 g der sorgfältig getrockneten Substanz werden unter beständigem Umschütteln langsam in 15 g Chlorsulfonsäure eingetragen und hierauf 6 Stunden auf 150—160° erhitzt. Nach dem Erkalten in Wasser gegossen, scheiden sich 0·7 g einer kristallisierten Verbindung vom Schmelzpunkt 86° ab. Die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Schwerbenzin erhaltenen,\* bei 93·5° konstant schmelzenden, 3—4 mm langen Nadelchen geben bei der Analyse Werte, die mit den für das Äthylphenylsulfonmonosulfochlorid [Äthyl-(*m*-chlorsulfonyl-phenyl)-sulfon] berechneten in guter Übereinstimmung stehen.

3·550 mg Substanz gaben 4·652 mg CO<sub>2</sub>, 1·421 mg H<sub>2</sub>O  
 4·652 mg " " 6·055 mg CO<sub>2</sub>, 1·630 mg H<sub>2</sub>O  
 6·231 mg " " 3·393 mg AgCl.  
 Ber. für  $C_8H_9O_4ClS_2$ : C 35·74, H 3·38, Cl 13·20%.  
 Gef.: C 35·74, 35·50; H 4·48, 3·92; Cl 13·47%.

Die vorliegende Verbindung stellt in Übereinstimmung mit dem nach Durchführung dieser Versuche von Twist und Smiles<sup>40</sup> erbrachten Konstitutionsbeweis für das auf analoge Weise aus Methylphenylsulfon und Chlorsulfonsäure hergestellte Methylphenylsulfon-*m*-sulfochlorid das Äthylphenylsulfon-*m*-sulfochlorid dar, da das in der Literatur bekannte Äthylphenylsulfon-*p*-sulfochlorid nicht bei 93·5°, sondern bei 103·5—104·5° schmilzt.

### VIII. Versuche mit Thiophenetol und mit Phenylxanthogensäureester.

Bearbeitet von O. Lustig und L. Rink.

5 g Thiophenetol werden mit 50 g Chlorsulfonsäure auf eine Außentemperatur von 150—160° erhitzt. Aus dem erkalteten und im Wasser aus-

<sup>38</sup> Bearbeitet von O. Lustig und T. B. Kalimuddin. <sup>39</sup> l. c. <sup>40</sup> l. c.

gegossenen Reaktionsgemisch scheidet sich ein schweres Öl ab, welches in Äther gelöst wird und nach dem Abdunsten des letzteren erst nach etwa vierzehntägigem Stehen erstarrt. Die erhaltene Verbindung ist in Alkohol und Azeton schwer löslich, in den meisten übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich und kann durch Sublimation, allerdings nur unter großen Verlusten, gereinigt werden. Die Analyse der sublimierten Verbindung ergibt Werte, die in guter Übereinstimmung mit den für das Pentachlorphenyläthylsulfid berechneten stehen.

0.1462 g Substanz gaben 0.3367 g AgCl, 0.0112 g BaSO<sub>4</sub>.

Ber. für C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>5</sub>S: Cl 57.12, S 10.33 %.

Gef.: Cl 56.97, S 10.52 %.

20 g des nach R. Leuckart<sup>41</sup> aus diazotiertem Anilin und Kaliumxanthogenat dargestellten Phenylxanthogensäureäthylesters werden mit 240 g Chlorsulfonsäure so lange erhitzt, bis an den Wänden des Kolbens und im Steigrohr weiße sublimierte Nadeln zu sehen sind und keine Kohlenoxysulfiddämpfe mehr nachgewiesen werden können. Aus dem erkalteten und in Wasser ausgegossenen Reaktionsgemisch scheiden sich zirka 28 g einer halbfesten Verbindung ab, die nach etwa vierzehntägigem Stehen vollständig erstarrt. Die durch Sublimation gereinigte Substanz ergibt bei der Analyse Werte, die in guter Übereinstimmung mit den für das Pentachlorphenyläthylsulfid berechneten stehen.

0.1065 g Substanz gaben 0.1203 g CO<sub>2</sub>, 0.0127 g H<sub>2</sub>O

0.1582 g " " 0.3643 g AgCl

0.1123 g " " 0.2590 g AgCl, 0.0831 g BaSO<sub>4</sub>.

Ber. für C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>5</sub>S: C 30.93, H 1.62, Cl 57.12, S 10.33 %.

Gef.: C 30.81; H 1.33; Cl 56.96, 57.05; S 10.16 %.

### IX. Versuche mit Biphenyl.

Bearbeitet von M. Heimberg-Krauß und S. Ilse.

10 g Biphenyl (1 Mol.) vom F. P. 70° werden mit einer Lösung von 8 g Chlorsulfonsäure (1 Mol.) in 150 g Tetrachloräthan durch 12 Stunden unter ständigem Rühren auf 50° erwärmt. Der nach dem Abkühlen hellviolett gefärbte, wasserlösliche Kristallbrei wird über Glaswolle scharf abgesaugt, in Äther gelöst und die getrocknete ätherische Lösung im Vakuum bis zum Auskristallisieren abdunsten gelassen. Die durch wiederholtes Umkristallisieren aus Chloroform erhaltenen weißen Nadeln (10 g) zeigen einen konst. F. P. von 138°. Sie sind stark hygroskopisch ähnlich der bereits von R. Fittig<sup>42</sup> dargestellten Biphenyldisulfosäure. Die Analyse der im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 105° zur Gewichtskonstanz gebrachten Substanz ergibt Werte, die mit den für die Biphenylmonosulfosäure berechneten in guter Übereinstimmung stehen.

4.666 mg Substanz gaben 10.388 mg CO<sub>2</sub>, 2.034 mg H<sub>2</sub>O

0.1482 g " " 0.3330 g CO<sub>2</sub>, 0.0637 g H<sub>2</sub>O

0.1547 g " " 0.1520 g BaSO<sub>4</sub>.

Ber. für C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>S: C 61.50, H 4.30, S 13.69 %.

Gef.: C 60.72, 61.28; H 4.88, 4.81; S 13.49 %.

Um die zunächst nach A. Engelhardt und P. Latschinoff<sup>43</sup> dargestellte und auch für in anderem Zusammenhang bereits besprochene

<sup>41</sup> J. prakt. Chem. 41, 1890, S. 188. <sup>42</sup> Liebigs Ann. 132, 1864, S. 209. <sup>43</sup> l. c.



Umsetzungen<sup>44</sup> benötigte Biphenylmonosulfosäure in besserer Ausbeute zu erhalten, werden 70 g Biphenyl in 250 g Nitrobenzol gelöst und mit 100 g konz. Schwefelsäure unter ständigem Rühren allmählich bis auf 50° durch drei Stunden erhitzt. Das dunkelrot gefärbte Reaktionsgemisch wird nach dem Erkalten portionenweise mit 400 g Wasser versetzt, von abgetrenntem Nitrobenzol getrennt, die wässrige Lösung mit Kaliumkarbonat gesättigt, die ausgesalzene weiße Verbindung abfiltriert und durch Aufstreichen auf Tonteller vorsichtig getrocknet. Ein Trocknen in der Wärme erweist sich als untunlich, da das Kaliumsalz der Biphenylmonosulfosäure bei höheren Temperaturen, wie bereits Engelhardt und Latschinoff<sup>45</sup> nachweisen konnten, in das biphenyldisulfosaure Kalium übergeht. Das so erhaltene Kaliumsalz wird mit Phosphorpentachlorid im Überschuß auf 50° erwärmt, nach Beendigung der Reaktion die erkaltete Schmelze mit Chloroform aufgenommen, die Chloroformlösung mit Wasser ausgeschüttelt und nach dem Trocknen eingeengt, wobei zirka 110 g (d. s. 96% der Theorie) in schwach gelb gefärbten Prismen kristallisierendes Biphenylmonosulfochlorid vom F. P. 114° gefaßt werden, dessen konst. Schmelzpunkt nach dem Umkristallisieren aus Eisessig entsprechend den Angaben von Engelhardt und Latschinoff bei 115° liegt.

Durch Verseifung des Biphenylmonosulfochlorids vom F. P. 115° mit einer bekannten Menge alkoholischer Kalilauge (durch Schütteln während zweier Tage) und durch darauffolgendes Ansäuern mit der entsprechenden Menge Schwefelsäure kann Biphenylmonosulfosäure vom F. P. 136° erhalten werden, deren Mischschmelzpunkt mit der auf direktem Wege aus Biphenyl und Chlorsulfonsäure bereiteten keine Depression zeigt.

Bariumsalz der Biphenylmonosulfosäure (umkristallisiert aus verdünntem Alkohol):

0·1342 g im Vakuum getrocknete Substanz gaben 0·2329 g CO<sub>2</sub>, 0·0419 g H<sub>2</sub>O  
0·1821 g " " " " " 0·7071 g BaSO<sub>4</sub>.

Ber. für C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>Ba: C 47·71, H 3·01, Ba 22·75%.

Gef.: C 47·33, H 3·49, Ba 22·85%.

Das von S. Gabriel und A. Deutsch<sup>46</sup> erstmalig durch Behandlung von Biphenylmonosulfochlorid mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr bei 100° dargestellte Biphenylmonosulfamid vom F. P. 227—230° kann auch durch 2—3ständiges Erhitzen des Biphenylmonosulfochlorids mit überschüssigem Ammonkarbonat auf dem Wasserbade unter zeitweisem Zutropfen von konz. Ammoniak erhalten werden und zeigt nach dem Umkristallisieren einen konst. F. P. von 228°.

0·1810 g im Vakuum getrocknete Substanz gaben 0·4103 g CO<sub>2</sub>, 0·0793 g H<sub>2</sub>O  
0·2891 g " " " " " 15·6 cm<sup>3</sup> N (19°, 751 mm).

Ber. für C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>NS: C 61·76, H 4·76, N 6·01%.

Gef.: C 61·81, H 4·90, N 6·23%.

Biphenylmonosulfanilid vom konst. F. P. 125°, wie üblich hergestellt, aus verdünntem Alkohol umkristallisiert:

0·1510 g im Vakuum getrocknete Substanz gaben 0·3869 g CO<sub>2</sub>, 0·0646 g H<sub>2</sub>O  
0·1245 g " " " " " 0·0949 g BaSO<sub>4</sub>  
0·1515 g " " " " " 6·1 cm<sup>3</sup> N (20°, 748 mm).

<sup>44</sup> Monatsh. Chem. 49, 1923, S. 41, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 137, 1928, S. 41. <sup>45</sup> Z. f. Chem. 14, 1871, S. 260. <sup>46</sup> l. c.

Ber. für  $C_{18}H_{15}O_2NS$ : C 69·86, H 4·89, N 4·53, S 10·37%.

Gef.: C 69·88, H 4·79, N 4·61, S 10·47%.

Bei dem systematischen Studium der Wirkungsweise der Chlorsulfonsäure auf Biphenyl wird festgestellt, daß in folgenden Fällen Biphenylmonosulfosäure vom F. P. 138° gebildet wird:

1. Bei der Einwirkung molarer Mengen Chlorsulfonsäure auf Biphenyl in Gegenwart der 15fachen Menge Tetrachloräthan als Verdünnungsmittel bei einer Temperatur von 50° und einer Einwirkungsdauer von 12 Stunden. Ausbeute etwa 65% der Theorie.

2. Unter Anwendung der gleichen Gewichtsmenge Chlorsulfonsäure bei 110° (Einwirkungsdauer 30 Stunden) bzw. bei 150° (drei Stunden). Ausbeute etwa 60% bzw. 90%.

3. Unter Anwendung der doppelten Gewichtsmenge Chlorsulfonsäure bei 110° bzw. 150° (Einwirkungsdauer 3 Stunden). Ausbeute etwa 60% bzw. 50%.

Das erkaltete, zähflüssige, violett gefärbte Reaktionsgemisch von 5 g Biphenyl und 25 g konz. Schwefelsäure, welches eine Stunde auf 120° erhitzt wurde, wird in kleinen Portionen in 250 g Chlorsulfonsäure eingetragen und unter ständigem Rühren durch 14 Stunden auf eine Außentemperatur von 150—155° erhitzt. Nach dem Erkalten und Ausgießen in Wasser werden 8 g einer reinweißen Verbindung erhalten, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Chloroform den konst. F. P. von 203° zeigt. Dieser Schmelzpunkt weist auf das Vorliegen des bereits auf anderem Wege von S. Gabriel und A. Deutsch<sup>47</sup> dargestellten *p, p'*-Biphenyldisulfochlorids hin. In Übereinstimmung mit dieser Annahme kann das Chlorid auf üblichem Wege in das *p, p'*-Biphenyldisulfanilid übergeführt werden.

0·1483 g im Vakuum getrocknete Substanz gaben 0·3371 g  $CO_2$ , 0·0602 g  $H_2O$   
 0·1610 g " " " " " 0·1631 g  $BaSO_4$   
 0·3177 g " " " " " 17·4 cm<sup>3</sup> N (20°, 755 mm).

Ber. für  $C_{24}H_{20}O_4N_2S_2$ : C 62·03, H 4·34, N 6·03, S 13·81%.

Gef.: C 61·99, H 4·54, N 6·34, S 13·91.

Das *p, p'*-Biphenyldisulfochlorid kann ferner unter folgenden Bedingungen erhalten werden:

1. Bei der Einwirkung der gleichen bis fünfzigfachen Gewichtsmenge Chlorsulfonsäure auf Biphenyl bei 0° (Einwirkungsdauer 3 Stunden). Ausbeute etwa 40—80%.

2. Unter Anwendung der gleichen Gewichtsmenge Chlorsulfonsäure bei Zimmertemperatur (18°) und 12 Stunden Einwirkungsdauer, Ausbeute etwa 80%.

Läßt man bei Zimmertemperatur (18°) die fünfzigfache Menge Chlorsulfonsäure 24 Stunden auf Biphenyl einwirken, gießt das Reaktionsgemisch in Wasser und kristallisiert das ausgeschiedene Produkt mehrmals aus Chloroform bis zur Schmelzpunktskonstanz von 236° um, so erhält man eine Verbindung, die, im Vakuum über Schwefelsäure zur Gewichtskonstanz gebracht, bei der Analyse Werte ergibt, die mit den für das *o, o'*-Biphenylensulfon-*p, p'*-disulfochlorid berechneten in guter Übereinstimmung stehen (Ausbeute etwa 80%):

5·156 mg Substanz gaben 6·500 mg  $CO_2$ , 0·868 mg  $H_2O$   
 0·1688 g " " " 0·1178 g  $AgCl$ , 0·2875 g  $BaSO_4$ .

<sup>47</sup> l. c.

Ber. für  $C_{12}H_6O_6Cl_2S_3$ : C 34·85, H 1·46, Cl 17·16, S 23·28%.

Gef.: C 34·38, H 1·88, Cl 17·26, S 23·31%.

0·1856 g Substanz, gelöst in 0·6415 g Kampfer: 25° Gefrierpunkts-  
erniedrigung (nach R a s t).

Ber. für  $C_{12}H_6O_6Cl_2S_3$ : 413·2.

Gef.: 462·9.

Das Biphenylensulfondisulfochlorid ist in Wasser unlöslich, in Äther, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff wenig, in Azeton und Eisessig leicht löslich.

Das *o, o'*-Biphenylensulfon-*p, p'*-disulfochlorid bildet sich aus Biphenyl unter folgenden Bedingungen:

1. Bei der Einwirkung von mehr als der doppelten Gewichtsmenge Chlorsulfonsäure bei Temperaturen zwischen 18° und 110°. Ausbeute etwa 40—80% (Reaktionsdauer mindestens 6 Stunden).

2. Bei Anwendung der fünf- bzw. fünfzigfachen Gewichtsmenge Chlorsulfonsäure bei 150°. Ausbeute bis zu 80% (Reaktionsdauer bis zu 30 Stunden).

3. Bei Behandlung des Reaktionsgemisches von 1 Teil Biphenyl und 5 Teilen konzentrierter Schwefelsäure (Temperatur 120°, Einwirkungsdauer 6 Stunden) mit 50 Teilen Chlorsulfonsäure bei 150° durch 12 Tage. Ausbeute 45%.

Die Annahme, daß vorliegende Verbindung tatsächlich das *o, o'*-Biphenylensulfon-*p, p'*-disulfochlorid ist, erscheint schon durch seine Bildungsweise über das *p, p'*-Biphenyldisulfochlorid wahrscheinlich, indem die Sulfonbrücke unter dem sich gegenseitig verstärkenden dirigierenden Einfluß der Sulfochloridgruppen und der Biphenylbindung in *o, o'*-Stellung zu der letzteren eintritt. Das leicht bewegliche Gleichgewicht, in welchem die Biphenylmonosulfosäure, Biphenyldisulfochlorid und die vorliegende Verbindung in Chlorsulfosäure als Lösungsmittel zueinander stehen, läßt es von vornherein auch als möglich erscheinen, daß letztere ein Bis-(biphenyldisulfochlorid)-disulfon ist. Mit dieser Annahme steht aber das Ergebnis der Molekulargewichtsbestimmung in Widerspruch.

Auch die Rückbildung der Verbindung vom konstanten F. P. 236° aus der durch deren Verseifung gewonnenen Sulfosäure mit Hilfe von Phosphorpentachlorid dient als weitere Stütze für die Annahme eines Biphenylensulfondisulfochlorids, während diese Reaktion bei Vorliegen eines Bis-(biphenyldisulfochlorid)-disulfons nicht zu erwarten wäre, da unter dem chlorierenden Einflusse von Phosphorpentachlorid die Disulfonbrücke unter Aufspaltung je zwei Sulfochloridgruppen liefern würde, so daß als Reaktionsprodukt Biphenyltrisulfochlorid entstehen müßte.

*o, o'*-Biphenylensulfon-*p, p'*-disulfanilid vom konst. F. P. von 207° aus verdünntem Alkohol:

5·290 mg im Vakuum getrocknete Substanz gaben 10·496 mg  $CO_2$ , 1·768 mg  $H_2O$   
0·1530 g " " " " " 0 2043 g  $BaSO_4$   
0·1540 g " " " " " 7·6 cm<sup>3</sup> N (19°, 745 mm).



Ber. für  $C_{24}H_{18}O_6N_2S_3$ : C 54·72, H 3·45, N 5·32, S 18·28%.

Gef.: C 54·11, H 3·74, N 5·66, S 18·33%.

### X. Versuche mit Naphthalin.

Bearbeitet von R. Kolm, Z. Rudich und F. Becker.

Naphthalin (200 g) wird in Chlorsulfonsäure (2 kg) unter Eiskühlung eingetragen und nach kurzer Einwirkungsdauer das Reaktionsgemisch auf Eis ausgegossen, wobei sich etwa 300 g einer wasserunlöslichen Verbindung abscheiden, die nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen einen rohen Schmelzpunkt von 160° zeigt. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol wird eine in Nadeln kristallisierende Substanz vom konstanten F.P. 183° erhalten, welche nach ihrem Schmelzpunkt mit dem von Armstrong<sup>48</sup> dargestellten Naphthalindisulfochlorid identisch ist.

Zur näheren Charakterisierung dieses Naphthalindisulfochlorids diene das auf üblichem Wege hergestellte, aus Benzol und Azeton (im Gegensatz zu den Angaben von H. E. Fierz-David und A. W. Hasler<sup>49</sup> ist es in diesen Lösungsmitteln schwer, aber doch merklich löslich) umkristallisierte schmutzigweiße pulvrige Naphthalin-1,5-disulfamid vom Zersetzungspunkt von 321—325°, sowie das aus Xylol umkristallisierte Naphthalin-1,5-disulfanilid, das in Übereinstimmung mit den diesbezüglichen Angaben der obgenannten Autoren den konstanten F.P. von 247—248° aufweist.

10 g Naphthalindisulfochlorid werden in 50 cm<sup>3</sup> Salpetersäure (D 1·5) eingetragen und eine Stunde am Rückflußkühler bis zum Sieden erhitzt. Das nach dem Ausgießen in Wasser ausgeschiedene Produkt (4·5 g) zeigt, nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol einen konstanten F.P. von 163—164° und ergibt, nach dem Trocknen bei 100° zur Gewichtskonstanz gebracht, bei der Analyse Werte, die in guter Übereinstimmung mit den für ein Mononitronaphthalin-1,5-disulfochlorid berechneten stehen.

0·1525 g Substanz gaben 0·1815 g CO<sub>2</sub>, 0·0183 g H<sub>2</sub>O.

0·1834 g " " 5·5 cm<sup>3</sup> N (14°, 758 mm)

0·1531 g " " 0·1935 g BaSO<sub>4</sub>, 0·1187 g AgCl.

Ber. für  $C_{10}H_5O_6NCl_2S_2$ : C 32·43, H 1·36, N 3·79, Cl 19·16, S 17·32%.

Gef.: C 32·46, H 1·34, N 3·56, Cl 19·18, S 17·36%.

<sup>48</sup> l. c. <sup>49</sup> Helv. chim. Acta 6, 1923, S. 1133.